



**Joana Inês da
Silva Marques**

**GEOPOLIMERIZAÇÃO DE CINZAS E DREGS
DA INDÚSTRIA DE PASTA DE PAPEL**



**Joana Inês da
Silva Marques**

GEOPOLIMERIZAÇÃO DE CINZAS E DREGS DA INDÚSTRIA DE PASTA DE PAPEL

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Doutor João António Labrincha Batista, Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e coorientação do Doutor Walid Hajjaji, Investigador Auxiliar do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho aos meus pais pelo incansável apoio e acima de tudo amor incondicional.

o júri

Presidente

Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães
Professora Associada com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Victor Miguel Carneiro de Sousa Ferreira
Professor Associado da Universidade de Aveiro

Doutor João António Labrincha Batista (Orientador)
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Doutor João Labrincha pelo apoio, pela paciência, pelo otimismo e orientação sem nunca perder a noção do mundo real. Agradeço ainda toda a “força nisso” no decorrer desta dissertação e o trabalho inigualável de revisão. A mensagem ficou “não se pode fazer sumo de laranja sem primeiro plantar as laranjeiras”. A si, o meu sincero obrigado.

Ao Doutor Walid Hajjaji, pela ajuda, pela boa disposição (com uma música Árabe à mistura) e pela orientação na prática deste trabalho e por todos os conhecimentos científicos.

À Doutora Paula Seabra agradeço o contacto com a empresa e a disponibilidade e preocupação ao longo deste trabalho.

Agradeço ao grupo Portucel Soporcel, SA, em particular ao RAIZ, pela realização deste estudo, fornecimento dos resíduos, efluentes e realização de análises ICP. Muito obrigada em especial, ao Engenheiro Pedro Sarmento.

À Engenheira Ana agradeço todos os ensaios, todo o apoio e assistência técnica, assim como à Engenheira Célia. Muito obrigada por mais do que assistência técnica terem sempre uma palavra amiga. Agradeço ainda à Maria João, à Luísa e aos Senhores da oficina que são sempre imprescindíveis.

Agradeço ao departamento de Engenharia Civil, em nome da Regina Modolo, por mais do que me ajudar, me receber com um sorriso; à Engenheira Maria Carlos e Vítor que estão sempre presentes quando algo é necessário; ao departamento de Geociências pelas análises e à Slávka pelo molde cedido.

Agradeço ao CTCV pelas análises de condutividade térmica em nome do Doutor Hélio Jorge.

Ao pessoal do laboratório agradeço a boa disposição e colaboração, em particular à minha companheira Leire. Um agradecimento especial à Alexandra por me ter acompanhado, não só no decorrer desta dissertação, mas por ser a minha companheira de todas as horas. À Ana, ao Ricardo, ao José e ao João que acompanharam o meu percurso académico. Aos meus restantes amigos da UA e do Colégio, pela paciência, compreensão e amizade um carinhoso bem-haja.

Ao António por ser o meu parceiro de sempre e por me ter dado todo o apoio, incentivo e principalmente amor sincero.

Aos meus pais agradeço pelos esforços e privações que sempre fizeram e continuam a fazer para me darem as melhores condições de vida e de estudos e pelas preocupações constantes com o meu bem-estar. Aos meus irmãos, sem os quais a minha infância e a minha vida não seriam tão felizes. À minha restante família, em particular à minha madrinha, ao meu primo e as minhas avós, por serem tudo o que eu tenho.

Obrigada a todos vós!

palavras-chave

geoplímeros, ativação alcalina, *dregs*, cinzas volantes e efluente alcalino

resumo

A produção de pasta de papel é uma atividade industrial relevante no nosso país, com impacto ambiental ao nível da geração de resíduos, pelo volume envolvido mais do que pela sua perigosidade. Lamas do tratamento de efluentes, borras e lamas do circuito de recuperação de reagentes químicos, cinzas e areias da combustão de biomassa, são os principais resíduos industriais gerados, cuja reciclagem é ainda hoje muito incipiente.

A geopolimerização ou ativação alcalina pode constituir uma forma de processar alguns daqueles resíduos, gerando argamassas ou betões de reduzido desempenho estrutural. Para além da matriz sólida, constituída por cinzas volantes e por insolúveis removidos do licor verde (*dregs*), também o efluente alcalino gerado no processo industrial foi aqui testado como ativador da reação de endurecimento. Como referência, prepararam-se formulações com hidróxido e silicato de sódio como agentes de ativação de metacaulino.

Para tal, fez-se uma caracterização dos materiais, com determinação da composição química e mineralógica e da distribuição granulométrica das partículas. Avaliou-se também o pH do efluente recolhido em pontos distintos do processo. Testaram-se cinzas volantes de duas caldeiras distintas, uma que utiliza biomassa residual do processo (essencialmente casca e nós de eucalipto) enquanto a segunda processa resíduos diversos recolhidos no exterior.

Apesar dos riscos de não obter produtos de elevado desempenho, assumiram-se condições de processamento próximas da situação de laboração industrial. Os componentes sólidos foram essencialmente usados na condição em que são gerados e a cura das amostras foi efetuada a 40°C.

As amostras processadas foram caracterizadas em termos de composição mineralógica, propriedades físicas (densidade, porosidade e absorção de água), resistência à compressão e condutividade térmica. Avaliou-se também o tempo de presa das misturas. A lixiviação de cloretos das amostras curadas, bem como o seu potencial de absorção de chumbo em solução aquosa complementaram as determinações.

De uma forma geral os materiais processados possuem resistência mecânica modesta, incrementada quando se operou com inuição dos componentes sólidos, o que limita a sua utilização em funções estruturais. Em simultâneo, a baixa densidade relativa das amostras é compatível com as características de isolamento térmico. De interesse é também a capacidade de retenção de chumbo, a perspetivar possíveis utilizações em descontaminação ambiental, comuns nos zeólitos.

Keywords

Geopolymers, alkaline activation, dregs, fly ash and alkaline effluente

Abstract

The production of paper pulp is an important industrial activity in our country, with environmental impact in terms of wastes generation. This is basically a consequence of the large volume produced, since in general the hazardousness is low. Sludge from wastewater treatment, dregs and sludge from the recovery circuit chemical reagents, fly ash and sand from biomass burning in fluidized bed combustors are the main generated wastes, whose recycling is still incipient.

The geopolymerization or alkaline activation may be a way to process part of those wastes, generating mortars or concretes. Particularly, fly ash and insoluble components removed from the green liquor (dregs) might constitute the solid matrix, while the alkaline effluents might be tested as the activator solution. For sake of comparison, reference formulations were prepared by using sodium hydroxide and sodium silicate as activators of commercial metakaolin powder.

The work firstly involved the characterization of materials, covering chemical and mineralogical compositions and particle size distribution. The liquid effluent was collected at distinct points of the liquor recovering process and its pH was measured, together with the concentration of relevant chemical elements. Fly ash was collected from two separate boilers: (i) one that basically burns bark and undigested eucalyptus wood; (ii) used to process varied biomass wastes collected outside.

Despite the risks of producing materials showing properties that are far from ideal, namely in terms of mechanical strength, the selected processing conditions were kept as simple as possible. For example, the solid components were used essentially in the as-received condition, while samples cure was performed at 40°C.

The processed samples were characterized in terms of mineralogical composition, physical properties (density, porosity and water absorption), compressive strength and thermal conductivity. We also evaluated the setting time of the mixtures. The concentration of chlorides leached out from cured samples was determined, as well as the absorption of lead from aqueous solution.

In general processed materials show modest mechanical resistance, but the simple sieving of fly ash and the exclusive use of the finer fraction might improve the strength. Simultaneously, the low relative density of the samples is consistent with their thermal insulation characteristics. Also of interest is the lead retention capacity shown by the monoliths, envisaging possible uses in environmental decontamination, as is common with zeolites.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	III
ÍNDICE DE TABELAS	VII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	IX
INTRODUÇÃO	1
Enquadramento	4
Estrutura da dissertação	6
Motivação	6
CAPÍTULO I	7
1. Generalidades da indústria de papel – Grupo Portucel Soporcel	9
1.1. Processo Kraft e caracterização dos resíduos gerados	10
1.2. Resíduos gerados no processo de produção de papel	14
1.2.1 Resíduos sólidos	14
1.2.2 Efluentes líquidos	20
1.2.3 Quantidade de resíduos	22
1.3. Valorização dos resíduos em estudo	23
CAPÍTULO II	25
2. Geopolímeros	27
2.1. Conceitos e potencialidades	27
2.2. Mecanismos de geopolimerização	31
2.2.1 Metacaulino	33
2.2.2 Ativadores, ordem de mistura e cura	35
CAPÍTULO III	37
3. Realização experimental	39
3.1. Caracterização dos resíduos, dos efluentes alcalinos e dos componentes comerciais	40
3.1.1 Teor de humidade	43
3.1.2 Medição do pH	43
3.1.3 Composição mineralógica e química	43
3.1.4 Análise térmica	44
3.1.5 Distribuição granulométrica	44
3.1.6 Análise de morfológica/microestrutural	45
3.2. Processamento dos geopolímeros	46
3.3. Caracterização dos geopolímeros	57
3.3.1 Composição mineralógica	57
3.3.2 Densidade, absorção de água e porosidade aparente	57
3.3.3 Tempo de presa	59
3.3.4 Lixiviação de cloretos a partir das amostras curadas	60
3.3.5 Condutividade térmica	62

3.3.6	Absorção de chumbo-----	64
3.3.7	Ensaio mecânico (resistência à compressão) -----	65
CAPÍTULO IV-----		67
4.	<i>Resultados e Discussão</i> -----	69
4.1.	Caracterização dos resíduos, dos efluentes alcalinos e dos componentes comerciais-----	69
4.1.1	Teor de humidade-----	69
4.1.2	Valor de pH -----	69
4.1.3	Composição mineralógica e química -----	70
4.1.4	Análises térmicas-----	75
4.1.5	Distribuição granulométrica-----	77
4.1.6	Análises de SEM/EDS-----	80
4.2.	Caracterização dos geopolímeros -----	82
4.2.1	Composição mineralógica-----	82
4.2.3	Densidade, absorção de água e porosidade aparente -----	84
4.2.4	Tempo de presa -----	89
4.2.5	Lixiviação de cloretos a partir das amostras curadas-----	90
4.2.6	Condutividade térmica-----	92
4.2.7	Absorção de chumbo-----	94
4.2.8	Ensaio mecânico (resistência à compressão) -----	95
CAPÍTULO V-----		117
5.	<i>Conclusões e trabalhos futuros</i> -----	119
5.1.	Trabalhos futuros -----	120
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----		123

Índice de Figuras

FIGURA 0.1: DIAGRAMAS DO PROCESSO DE FABRICO DE CIMENTO PORTLAND, DE GEOPOLÍMEROS OBTIDOS POR COMPONENTES COMUNS E GEOPOLÍMEROS À BASE DE RESÍDUOS.	5
FIGURA 1.1: PRODUÇÃO DE PASTA DE PAPEL NAS DIFERENTES UNIDADES FABRIS.	9
FIGURA 1.2: DIAGRAMA DO PROCESSO INDUSTRIAL DE UMA FÁBRICA DE PRODUÇÃO DE PASTA DE PAPEL PELO PROCESSO KRAFT [10].	10
FIGURA 1.3: PROCESSO “KRAFT” AO SULFATO [11].	13
FIGURA 1.4: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO SISTEMA DE RECUPERAÇÃO DE REAGENTES QUÍMICOS.	16
FIGURA 1.5: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE REAGENTES QUÍMICOS E DE GERAÇÃO DE ENERGIA USADOS NAS EMPRESAS DE CELULOSE [10].	19
FIGURA 1.6: QUANTIDADE GERADA DE RESÍDUOS, EM BASE HÚMIDA, NAS EMPRESAS DO GRUPO PORTUCEL/SOPORCEL [14].	22
FIGURA 2.1: TETRAEDROS DE SiO_4 E AlO_4 (“MONÓMERO” DA REDE DOS SILICATOS) [6].	30
FIGURA 3.1: CTB, CA5 E DREGS.	40
FIGURA 3.2: METACAUPLINO (ARGICAL-M 1200S).	41
FIGURA 3.3: AREIA.	41
FIGURA 3.4: ASPETO DA EMBALAGEM DO SILICATO DE SÓDIO (ESQUERDA) E DO HIDRÓXIDO DE SÓDIO (DIREITA).	42
FIGURA 3.5: EFLUENTES ALCALINOS (EA2 E EA1).	42
FIGURA 3.6: MOLDES DE SILICONE.	46
FIGURA 3.7: IMAGEM DE UM PROVETE COM INDICAÇÃO DAS DIMENSÕES.	46
FIGURA 3.8: ASPETO DOS GEOPOLÍMEROS DA FORMULAÇÃO DA FASE 1.	48
FIGURA 3.9: DREGS HÚMIDOS VS DREGS SECOS VS DREGS MOÍDOS.	51
FIGURA 3.10: MOAGEM DOS DREGS SECOS COM AUXÍLIO DO MOINHO VIBRATÓRIO DE DISCOS.	51
FIGURA 3.11: ASPETO DOS GEOPOLÍMEROS DAS DIFERENTES FORMULAÇÕES DA FASE 2.	51
FIGURA 3.12: IMAGENS ILUSTRATIVAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE GEOPOLÍMEROS (FASE 3).	54
FIGURA 3.13: ASPETO DOS GEOPOLÍMEROS DAS DIFERENTES FORMULAÇÕES DA FASE 3.	55
FIGURA 3.14: ASPETO DOS GEOPOLÍMEROS DAS DIFERENTES FORMULAÇÕES DA FASE 4.	56
FIGURA 3.15: APARATO DA MEDIÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS.	58
FIGURA 3.16: APARELHO DE VICAT UTILIZADO NOS ENSAIOS DE DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE PRESA (VISÃO GERAL DO EQUIPAMENTO).	59
FIGURA 3.17: RELAÇÃO ENTRE F.E.M E A CONCENTRAÇÃO DE CLORETOS NA SOLUÇÃO.	60
FIGURA 3.18: DISPOSITIVO DA MEDIÇÃO DE CLORETOS.	61
FIGURA 3.19: ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE MEDICAÇÃO DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA.	62

FIGURA 3.20: ILUSTRAÇÃO DAS FASES DO PROCESSO REALIZADO PARA A MEDIÇÃO DA ABSORÇÃO DE CHUMBO.	64
FIGURA 3.21: EQUIPAMENTO USADO NOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO: VISÃO GERAL DO EQUIPAMENTO ATÉ AO PORMENOR DA AMOSTRA COMPRIMIDA.	65
FIGURA 4.1: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS CINZAS DE BIOMASSA (CA5), DAS CINZAS DA CALDEIRA AUXILIAR (CTB), DOS <i>DREGS</i> E DO METACAUINO.	71
FIGURA 4.2: ATD/TG DAS CINZAS VOLANTES DA CALDEIRA AUXILIAR (CA5), DAS CINZAS VOLANTES DE BIOMASSA (CTB), DOS <i>DREGS</i> E DO METACAUINO (MK).	76
FIGURA 4.3: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS CINZAS CA5.	77
FIGURA 4.4: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DAS CINZAS CTB.	77
FIGURA 4.5: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS <i>DREGS</i>	78
FIGURA 4.6: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS <i>DREGS</i> MOÍDOS.	78
FIGURA 4.7: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO MK.	79
FIGURA 4.8: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DA AREIA.	79
FIGURA 4.9: IMAGEM DE SEM E QUALIFICAÇÃO POR EDS DAS CINZAS CA5.	80
FIGURA 4.10: IMAGEM DE SEM E QUALIFICAÇÃO POR EDS DAS CINZAS CTB.	80
FIGURA 4.11: IMAGEM DE SEM E QUALIFICAÇÃO POR EDS DO PÓ DE <i>DREGS</i>	81
FIGURA 4.12: IMAGEM DE SEM E QUALIFICAÇÃO POR EDS DO PÓ DE METACAUINO.	81
FIGURA 4.13: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA FORMULAÇÃO 3:1(CTB50+CA525+ <i>DREGS</i> 25)8M E DA FORMULAÇÃO PADRÃO (MK).	82
FIGURA 4.14: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DAS EFLORESCÊNCIAS DA FORMULAÇÃO 3:1(CTB50+CA525+ <i>DREGS</i> 25)8M.	83
FIGURA 4.15: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS MK.	96
FIGURA 4.16: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB50+CA525+ <i>DREGS</i> 25)8M.	99
FIGURA 4.17: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB50+CA525+ <i>DREGS</i> 25)12M.	99
FIGURA 4.18: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB25+CA525+ <i>DREGS</i> 50)8M.	100
FIGURA 4.19: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB25+CA525+ <i>DREGS</i> 50)12M.	100
FIGURA 4.20: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB50+CA525+ <i>DREGS</i> 25)8M.	101
FIGURA 4.21: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB50+CA525+ <i>DREGS</i> 25)12M.	101

FIGURA 4.22: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB25+CA525+DREGS50)8M.	102
FIGURA 4.23: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB25+CA525+DREGS50)12M.	102
FIGURA 4.24: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB50+CA525+DREGS25)EA1.	106
FIGURA 4.25: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB25+CA525+DREGS50)EA1.	106
FIGURA 4.26: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB50+CA525+DREGS25)EA1.	107
FIGURA 4.27: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB25+CA525+DREGS50)EA1.	107
FIGURA 4.28: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB50+CA525+DREGS25)EA1+NAOH.	108
FIGURA 4.29: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB25+CA525+DREGS50)EA1+NAOH.	108
FIGURA 4.30: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB50+CA525+DREGS25)EA1+NAOH.	109
FIGURA 4.31: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB25+CA525+DREGS50)EA1+NAOH.	109
FIGURA 4.32: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB50+CA525+DREGS25)EA2.	110
FIGURA 4.33: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB25+CA525+DREGS50)EA2.	110
FIGURA 4.34: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB50+CA525+DREGS25)EA2.	111
FIGURA 4.35: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB25+CA525+DREGS50)EA2.	111
FIGURA 4.36: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB50+CA525+DREGS25)8M C/ AREIA.	114
FIGURA 4.37: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 3:1(CTB50+CA525+DREGS25)12M C/ AREIA.	114
FIGURA 4.38: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB50+CA525+DREGS25)8M C/ AREIA.	115
FIGURA 4.39: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS 4:1(CTB50+CA525+DREGS25)12M C/ AREIA.	115

FIGURA 4.40: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS

3:1(CTB50+CA525+DREGS25)8M PENEIRADO.116

FIGURA 4.41: CURVAS DE CARGA-DESLOCAMENTO OBTIDAS EM ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE AMOSTRAS

3:1(CTB50+CA525+DREGS25)12M PENEIRADO.116

Índice de Tabelas

TABELA 1.1: RESÍDUOS GERADOS NO PROCESSO DE FABRICO DO GRUPO PORTUCEL/SOPORCEL [11, 14].....	22
TABELA 2.1: NOMENCLATURA USADA PARA REFERENCIAR OS GEOPOLÍMEROS (POLISIALATOS) E ESTRUTURAS MOLECULARES CORRESPONDENTES [24].	29
TABELA 3.1: MASSA E PERCENTAGEM UTILIZADOS DA FONTE DE ALUMINOSILICATO, DOS ATIVADORES E DA ÁGUA NA FORMULAÇÃO PADRÃO.....	47
TABELA 3.2: PERCENTAGEM PONDERAL DOS ÓXIDOS E DE ÁGUA DOS DIFERENTES MATERIAIS UTILIZADOS NA FORMULAÇÃO PADRÃO.	47
TABELA 3.3: RÁCIOS MOLARES UTILIZADOS NA FORMULAÇÃO PADRÃO E INTERVALO DE RÁCIOS MOLARES ACONSELHADOS PELA LITERATURA.	47
TABELA 3.4: QUANTIDADE DE SÓLIDOS (EM MASSA E EM PERCENTAGEM) NAS FORMULAÇÕES: 3:1(CTB50+CA525+DREGS25).	49
TABELA 3.5: QUANTIDADE DE SÓLIDOS (EM MASSA E EM PERCENTAGEM) NAS FORMULAÇÕES: 3:1(CTB25+CA525+DREGS50).	49
TABELA 3.6: QUANTIDADE DE SÓLIDOS (EM MASSA E EM PERCENTAGEM) NAS FORMULAÇÕES: 4:1(CTB50+CA525+DREGS25).	50
TABELA 3.7: QUANTIDADE DE SÓLIDOS (EM MASSA E EM PERCENTAGEM) NAS FORMULAÇÕES: 4:1(CTB25+CA525+DREGS50).	50
TABELA 3.8: PROPORÇÕES MOLARES DAS FORMULAÇÕES DA FASE 2.	52
TABELA 3.9: ESPECIFICAÇÕES PARA O ENSAIO DE MEDIÇÃO DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA.	63
TABELA 4.1: HUMIDADE DOS RESÍDUOS.	69
TABELA 4.2: VALORES DE PH DOS RESÍDUOS E DOS EFLUENTES.	70
TABELA 4.3: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CINZAS VOLANTES (CA5 E CTB), DOS DREGS E DO METACAUPLINO (MK). NA PARTE INFERIOR (EM PPM) INDICAM-SE OS ELEMENTOS MINORITÁRIOS.	73
TABELA 4.4: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS EFLUENTES ALCALINOS 1 E 2.....	74
TABELA 4.5: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS AMOSTRAS PREPARADAS NA FASE 1 (AMOSTRA PADRÃO).....	86
TABELA 4.6: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS AMOSTRAS PREPARADAS NA FASE 2.	86
TABELA 4.7: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS AMOSTRAS PREPARADAS NA FASE 3.	87
TABELA 4.8: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS AMOSTRAS PREPARADAS NA FASE 4.	88
TABELA 4.9: TEMPOS DE INÍCIO E FINAL DE PRESA DAS MISTURAS.	89
TABELA 4.10: TEORES DE CLORETOS LIXIVIADOS DAS AMOSTRAS	91
TABELA 4.11: VALORES DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA DAS AMOSTRAS, IGUALMENTE ILUSTRADAS.....	93
TABELA 4.12: ABSORÇÃO DE CHUMBO EM SOLUÇÃO PELAS AMOSTRAS.	94
TABELA 4.13: TENSÃO DE CEDÊNCIA E TENSÃO MÁXIMA DAS AMOSTRAS DA FASE 1 CURADAS POR PERÍODOS DISTINTOS.....	96

TABELA 4.14: TENSÃO DE CEDÊNCIA E TENSÃO MÁXIMA DAS AMOSTRAS DA FASE 2 CURADAS POR PERÍODOS DISTINTOS.....	98
TABELA 4.15: TENSÃO DE CEDÊNCIA E TENSÃO MÁXIMA DAS AMOSTRAS DA FASE 3 CURADAS POR PERÍODOS DISTINTOS.....	104
TABELA 4.16: TENSÃO DE CEDÊNCIA E TENSÃO MÁXIMA DAS AMOSTRAS DA FASE 4 CURADAS POR PERÍODOS DISTINTOS.....	113

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Símbolo/ Abreviatura	Descrição
Simbologia de materiais	
ALF	Areia de leito fluidizado
CA5	Cinzas volantes da caldeira auxiliar
CBT	Cinzas volantes da caldeira de queima de biomassa
EA1	Efluente alcalino (pH=9)
EA2	Efluente alcalino (pH=11)
LB	Lamas biológicas
LC	Lamas calcárias
LN	Licor negro
LP	Lamas primárias
MK	Metacaulino Argical M 1200 S
Simbologia de ensaios e determinações	
ATD	Análise Térmica Diferencial
ATG	Análise Termo-Gravimétrica
CQO	Carência Química de Oxigénio
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X (do Inglês <i>Energy Dispersive x ray Spectrometry</i>)
FRX	Fluorescência de Raios X
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (do inglês <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
LOI	Perda ao rubro (do inglês <i>Loss On Ignition</i>)
pH	Potencial de Hidrogénio
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento (do inglês <i>Scanning Electron Microscopy</i>)

Siglas de entidades e documentos normativos

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DEMaC	Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica
EN	Norma Europeia
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
ISO	<i>International Organization of Standardization</i>
NP	Norma Portuguesa

Introdução

O presente trabalho visa dar continuidade a estudos anteriormente conduzidos na Universidade de Aveiro em parceria com o grupo Portucel-Soporcel e o laboratório de investigação e desenvolvimento RAIZ, sobre a valorização de resíduos da indústria da pasta de papel.

A investigação aplicada é uma das apostas fortes do grupo Portucel-Soporcel, através do RAIZ, Instituto da Investigação da Floresta e do Papel, organismo que apoia o sector florestal e papelero nas áreas de investigação, tecnologia e formação especializada. Nesse contexto, o presente estudo foca a utilização dos *dregs* (borras de insolúveis geradas no processo de clarificação do licor verde, no circuito de recuperação de reagentes químicos) e das cinzas volantes da queima de biomassa para o fabrico de geopolímeros.

A geopolimerização ou ativação alcalina é um processo de endurecimento e estabilização de estruturas de base aluminossilicatada que se tem revelado, nos anos mais recentes, uma técnica alternativa ou complementar dos sistemas ligantes comuns que utilizam cimento Portland ou cal. Os materiais consolidados têm microestrutura porosa do tipo dos zeólitos mas carácter acentuadamente amorfo [1]. A sua natureza química confere-lhe, em relação aos produtos de cimento, superior estabilidade em meio ácido ou neutro [2]. Por isso, têm surgido aplicações inovadoras sustentadas na sua superior durabilidade.

O material de base mais utilizado para ativação, dada a necessidade de assegurar elevado grau de amorfismo estrutural, é o metacaulino. Este produto resulta da calcinação, a temperaturas moderadas (700-800°C), do caulino comum [3]. Em alternativa, pretende-se substituir total ou parcialmente por cinzas volantes da queima de biomassa e por *dregs*.

Uma das desvantagens processuais e económicas deste método advém da necessidade de utilizar uma solução alcalina como agente ativador de endurecimento. Em geral, usa-se uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e silicato de sódio (Na₂SiO₃), enquanto os ligantes de cimento e cal endurecem por adição de água.

Enquadramento

A partir da revolução industrial o ritmo de consumo de recursos naturais, muitos deles não renováveis, cresceu exponencialmente. Ao mesmo tempo, a sua transformação e utilização gera impactos no meio ambiente, através da emissão de gases causadores do efeito de estufa, produção de resíduos e extinção de espécies animais e vegetais.

A verdade é que com o desenvolvimento da sociedade, no quadro sociológico atual, onde o consumismo domina, a produção de resíduos tem aumentado gradualmente, sendo o aterro o seu principal destino. Atualmente os resíduos são das maiores preocupações da Humanidade não só pela falta de espaço para confinamento, mas sobretudo pela potencial toxicidade de muitos desses materiais. Urge, por isso, implementar estudos que perspetivem soluções concretas de valorização e utilização de resíduos, sendo estas práticas consideradas fundamentais num sistema eficaz de gestão dos mesmos.

O artigo 3.º do Decreto-lei n.º 239/97 de 9 de Setembro descreve valorização como sendo: *“as operações que visem o reaproveitamento dos resíduos, identificadas em portaria do Ministério do Ambiente”* [4].

Antes de dar um fim aos resíduos é importante pensar em moderar o consumo evitando o desperdício, ou seja, implementar uma política dos 5R's [5] baseada em repensar (os hábitos de consumo), recusar (produtos que prejudicam o meio ambiente e a saúde), reduzir (o consumo desnecessário), reutilizar e reciclar.

Existem diferentes técnicas que visam conseguir a inertização dos resíduos e a sua transformação para futuras aplicações. Com isto consegue-se simultaneamente tratar um resíduo industrial e dar-lhe um destino apropriado.

No presente trabalho estuda-se um processo de inertização por ativação alcalina, formando materiais à base de resíduos industriais para aplicações na construção. Com esta intenção tenta-se, por um lado, resolver a questão do tratamento de resíduos, e por outro ajudar à redução das emissões de dióxido de carbono (CO_2) [6], porquanto este material tem características ligantes que concorrem com o cimento Portland.

Sabe-se hoje que, por exemplo, a produção de cimento Portland gera 7% das emissões totais mundiais de gases responsáveis pelo efeito de estufa. O cimento Portland resulta da calcinação do carbonato de cálcio (CaCO_3) e sílica (SiO_2), com alumina e óxido de ferro

como componentes secundários. De forma simplificada, a principal reação química que ocorre é traduzida por:



A produção de uma tonelada de cimento Portland gera 0,55 toneladas de dióxido de carbono (CO_2) devido à reação de descarbonatação, e requer a combustão de combustíveis fósseis, incrementando em mais 0,4 toneladas a quantidade de CO_2 gerada [7]. De forma simplista pode dizer-se que se gera uma tonelada de CO_2 por cada tonelada de cimento Portland produzido [6].

Na Figura 0.1 apresenta-se um diagrama meramente ilustrativo do processo de fabrico do cimento *Portland* e de geopolímeros e ainda de geopolímeros utilizando resíduos, realçando logo o número de etapas necessárias para a obtenção de cimento em relação aos geopolímeros à base de resíduos que são o *core* desta dissertação. É ainda de notar, que nos geopolímeros à base de resíduos não ocorrem emissões de CO_2 nem poluentes da combustão, sendo também de realçar a minimização dos gastos energéticos.

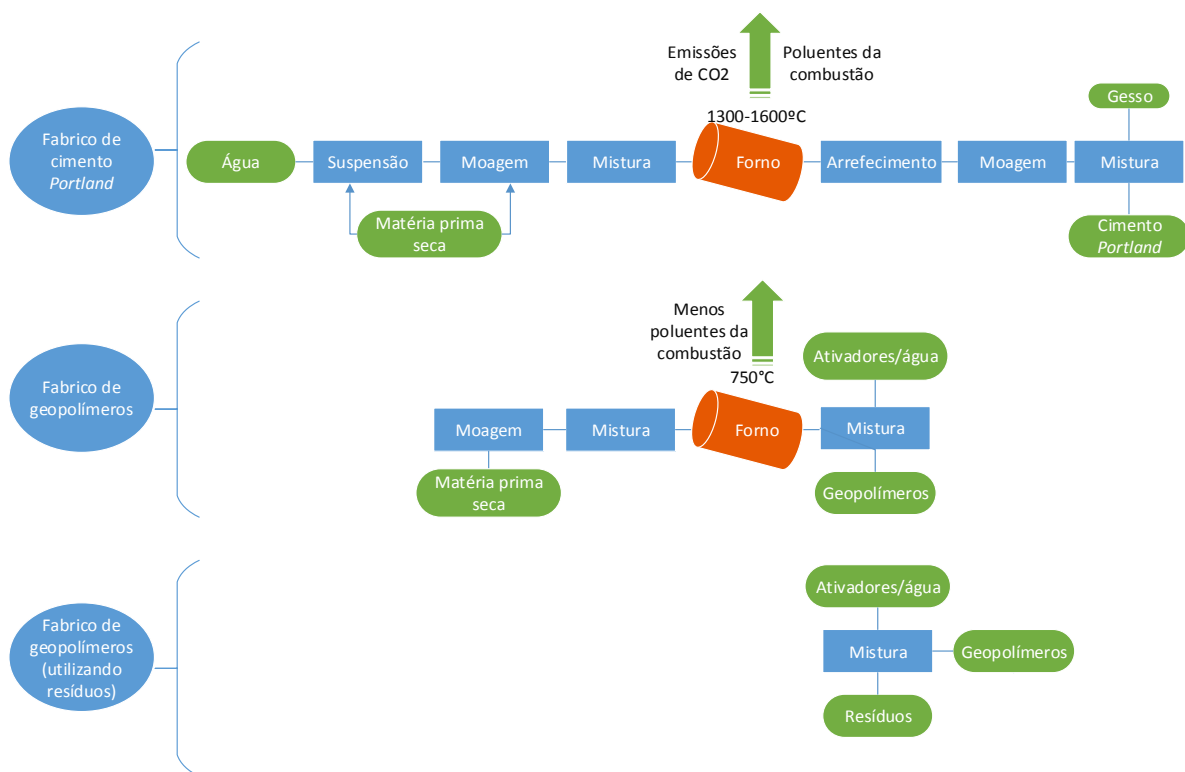


Figura 0.1: Diagramas do processo de fabrico de cimento Portland, de geopolímeros obtidos por componentes comuns e geopolímeros à base de resíduos.

Estrutura da dissertação

A dissertação é constituída por seis capítulos:

O Capítulo I, denominado “Generalidades da indústria de papel – Grupo Portucel Soporcel”, descreve o processo *Kraft* e a caracterização dos resíduos gerados, assim como as tentativas de valorização dos mesmos.

O Capítulo II, intitulado “Geopolímeros” referencia os desenvolvimentos sobre o estado de conhecimento destes materiais, assim como os mecanismos de geopolymerização.

O Capítulo III, intitulado “Realização experimental” inclui as técnicas de caracterização dos resíduos, dos efluentes alcalinos e dos componentes comerciais e ainda uma descrição detalhada do procedimento experimental relativo à fabricação dos geopolímeros assim como os métodos de caracterização dos mesmos.

O Capítulo IV, intitulado “Resultados e Discussão” apresenta os resultados das análises de caracterização dos resíduos, dos efluentes alcalinos e dos componentes comerciais, os resultados experimentais obtidos e discute as propriedades avaliadas.

O Capítulo V remata o trabalho de dissertação, formulando conclusões e apresentando algumas sugestões para estudos futuros.

Motivação

Importa referir que dos estudos já realizados em parceria com o grupo Portucel Soporcel, no intuito de estudar formas de reciclar os diferentes resíduos gerados no processo, os *dregs* têm-se revelado dos mais complexos e difíceis de abordar. Daí a relevância do estudo que agora se inicia. Para além de *dregs*, estudam-se cinzas volantes da queima de biomassa.

Os *dregs* apresentam uma quantidade considerável de sódio, o que é uma vantagem para potenciar a sua utilização nos geopolímeros; as cinzas volantes são aluminossilicatos parcialmente amorfos, já estudados na conceção de geopolímeros.

Capítulo I

Generalidades da indústria de papel – Grupo Portucel Soporcel

1. Generalidades da indústria de papel – Grupo Portucel Soporcel

O grupo Portucel/Soporcel conta com três unidades fabris localizadas em Cacia, Setúbal e Figueira da Foz. Todas elas utilizam o processo Kraft ou ao sulfato na fabricação da pasta de papel branqueada a partir do eucalipto *globulus*, ou seja matéria-prima nacional.

A instalação fabril situada em Cacia dedica-se exclusivamente à produção de pasta de celulose (capacidade instalada de 285 mil toneladas/ano), sendo destinada para a obtenção de papéis especiais (décor, revestidos e *tissues* de elevada qualidade).

A fábrica da Figueira da Foz, situada no Complexo Industrial de Lavos, tem uma capacidade de 560 mil toneladas/ano de pasta de celulose e 800 mil toneladas/ano de papéis finos não revestidos. O papel obtido é transformado em folhas para a indústria gráfica e para escritório (tamanhos A4 e A3).

O Complexo Industrial de Setúbal é constituído por duas unidades fabris integradas: a fábrica de pasta branqueada (capacidade instalada de 530 mil toneladas/ano) e uma segunda instalação destinada à fabricação de papel (capacidade de 795 mil toneladas/ano).

O produto final é transformado em papéis para escritório e em papéis com formatos para indústria gráfica, sendo o mercado europeu o seu principal destino.

Na Figura 1.1 representa-se esquematicamente as diferentes unidades fabris e os seus volumes de fabrico de pasta de papel em toneladas por ano [8].

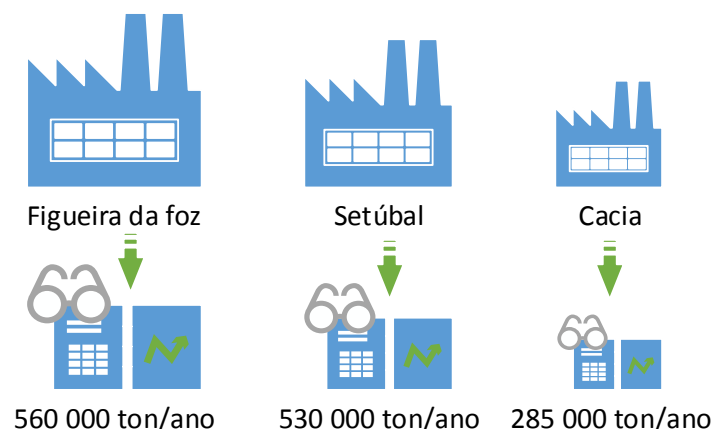


Figura 1.1: Produção de pasta de papel nas diferentes unidades fabris.

1.1. Processo *Kraft* e caracterização dos resíduos gerados

A produção de pasta e papel é um dos sectores de atividade com forte impacto ambiental. Em primeiro lugar por estar dependente da gestão sustentável de um recurso natural renovável – a floresta – que detém um papel importante na fixação de carbono, mas também pelo facto do papel (o produto final), no final do seu ciclo de vida, ser suscetível de ser valorizado através da reciclagem ou recuperação de energia. Além disso, são relevantes os impactos específicos do processo industrial de produção de pasta e papel [9].

O processo *Kraft* é constituído por diversas fases, ilustradas na Figura 1.2, tendo início na preparação da madeira e cozimento das aparas com a obtenção de pasta crua, seguindo-se a fase de branqueamento e a transferência para a fábrica de papel, e inclui a recuperação de energia e de reagentes químicos.

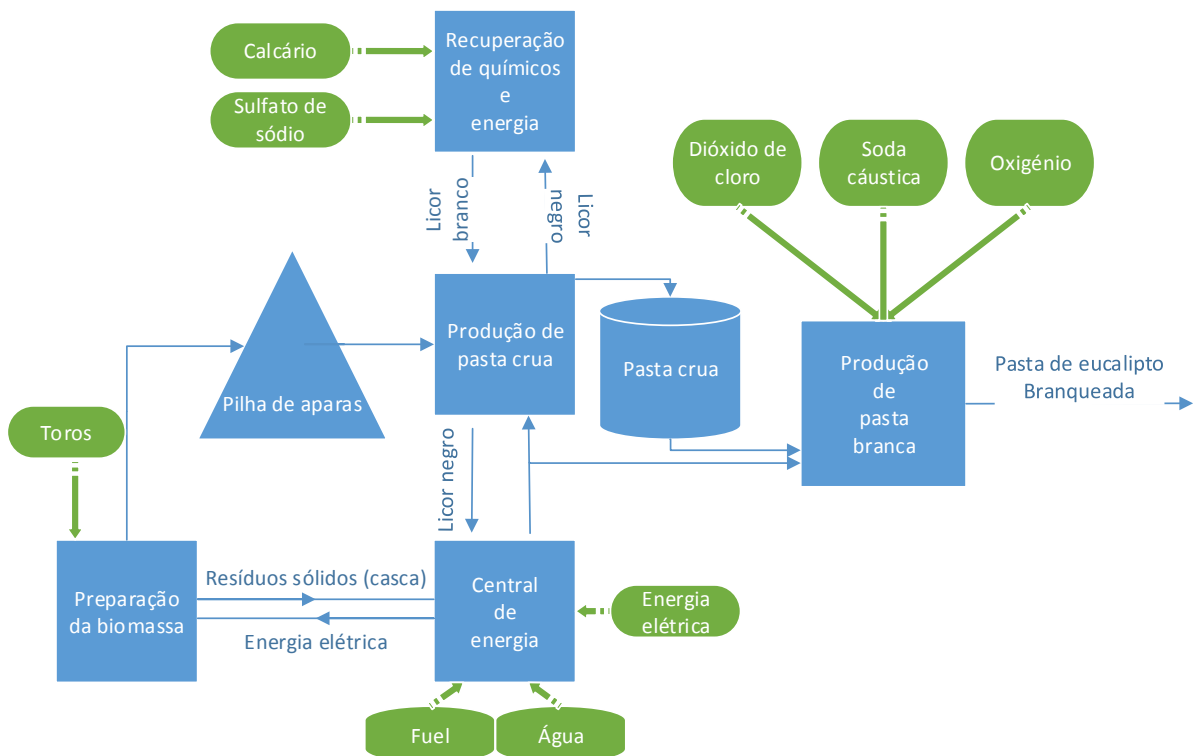


Figura 1.2: Diagrama do processo industrial de uma fábrica de produção de pasta de papel pelo processo *Kraft* [10].

A pasta de celulose é obtida através da separação das fibras de celulose da matriz de lenhina. Existem processos mecânicos e químicos para conseguir aquela separação, e de entre os últimos podem ser utilizados distintos agentes de digestão como a soda cáustica (NaOH), sulfito (SO_3^{2-}) e sulfato de sódio (Na_2SO_4).

O processo Kraft é o mais difundido e usado no grupo Portucel Soporcel, por assegurar ciclos de cozimento mais curtos e permitir um circuito eficiente de recuperação dos reagentes químicos utilizados.

Para além da recuperação de reagentes, as empresas deste tipo aproveitam a carga de componentes orgânicos disponíveis em processos de cogeração de energia, usando incozidos e casca de madeira (eucalipto) bem como a lenhina concentrada por evaporação do licor negro gerado após digestão.

A sequência de operações no processo *Kraft*, resumidamente e sob a forma de itens, é a seguinte [10]:

1. **Corte dos troncos de madeira** para dimensões de processamento;
2. **Separação da casca** nos descascadores;
3. **Desbaste dos troncos em aparas ou cavacos** nos destroçadores;
4. **Armazenamento das aparas**;
5. **Entrada das aparas na zona de baixa pressão dos digestores**;
6. Zona de **impregnação** onde, sob determinada pressão e temperatura, as aparas permanecem em contato com o licor branco;
7. **A digestão é interrompida por arrefecimento rápido** com licor frio e descompressão;
8. Segue-se a **crivagem** e a **lavagem**;
9. **Espessamento** da pasta;
10. **O licor negro, proveniente da digestão, é recirculado** para recuperação dos reagentes químicos e da matéria orgânica;
11. **A pasta espessada é a seguir branqueada** por oxidação e destruição dos pigmentos da madeira, por ex. pela ação do dióxido de cloro, branqueador mais eficaz que o

cloro ou o hipoclorito de sódio, os quais, além de deixarem resíduos de cloro, atacam as fibras de celulose;

12. **Após o branqueamento, a pasta volta a ser lavada, espessada e armazenada** em torres de abastecimento de máquinas de fabrico de papel, ou convertida em mantas secas suscetíveis de enrolar e enfardar, para transporte para as fábricas de papel. A pasta não tem as propriedades necessárias ao papel, tais como a opacidade, o acabamento superficial ou a resistência.

Por isso, para transformar a pasta em papel, é ainda necessário:

- refiná-la, por processos que envolvem a dispersão das fibras e durante os quais se faz a mistura homogénea com os aditivos;
- processá-la em máquinas de fabrico contínuo, que a transformam em papel, com as características, acabamento e dimensões especificadas.

A Figura 1.3 ilustra todas as estas operações.

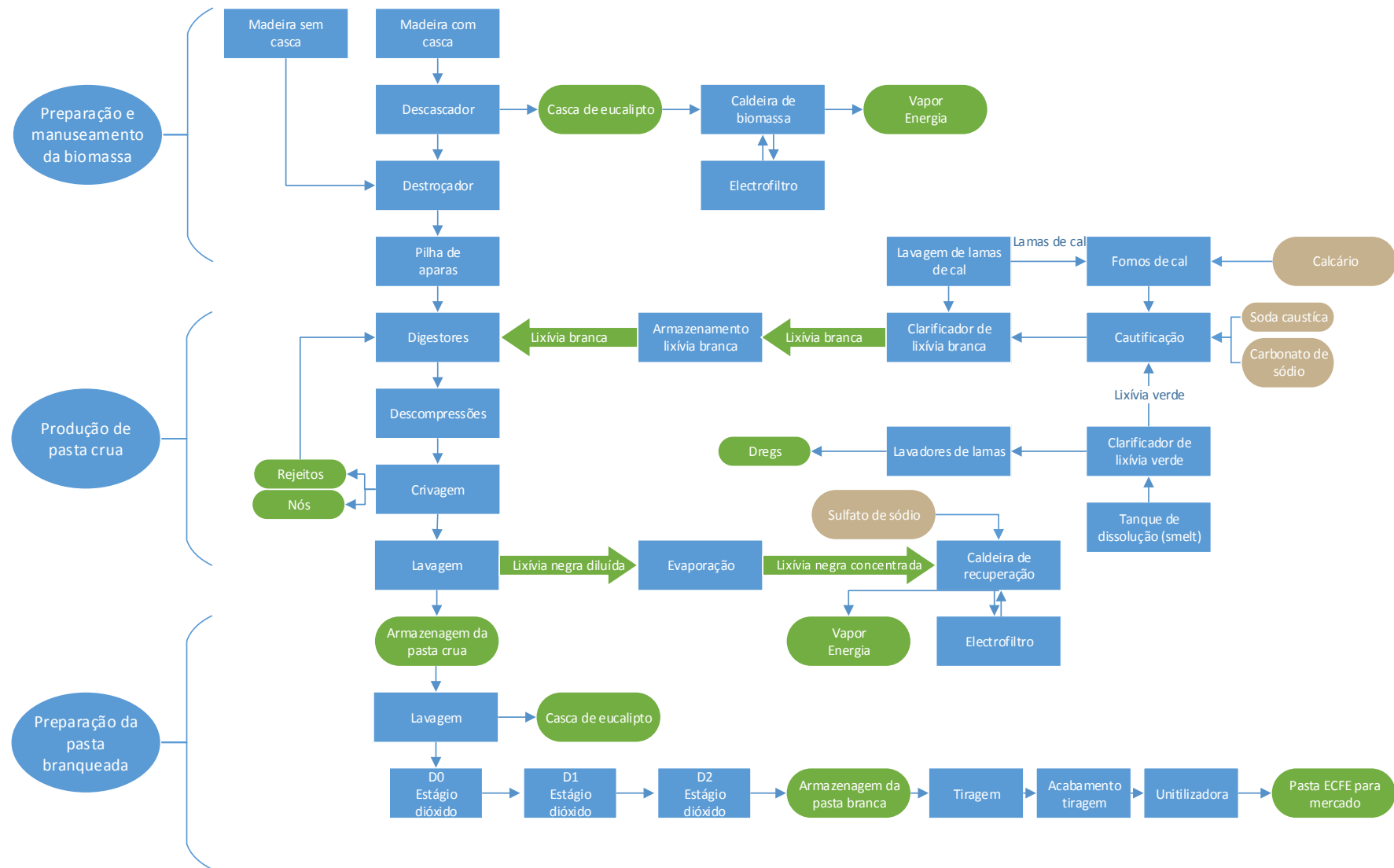


Figura 1.3: Processo “kraft” ao sulfato [11].

1.2. Resíduos gerados no processo de produção de papel

Antes de sofrer digestão, a matéria-prima tem de ser preparada para o seu manuseamento. A matéria-prima utilizada é biomassa (principalmente madeira de *Eucalyptus globulus*), que é descascada e cortada em cavacos (pequenos pedaços de madeira) com as dimensões adequadas ao processamento. A separação da casca efetua-se nos descascadores por jatos de água sob pressão e de seguida passa para os destroçadores onde se obtêm os cavacos (também denominados por aparas). As aparas são armazenadas em pilhas, criando *stocks* intermédios para abastecimento do processo.

A casca do *Eucalyptus globulus* não é aproveitada pois é pobre em fibras de celulose. O seu uso causaria maior consumo de reagentes químicos nas etapas de extração da pasta de celulose e de branqueamento e dificultaria a depuração da pasta. Por isso, as unidades fabris instalaram caldeiras para a queima de biomassa (sobras do processo e adquirida ao exterior), sendo comum usar equipamentos de leito fluidizado borbulhante.

1.2.1 Resíduos sólidos

No caso concreto da unidade industrial de Cacia, existe uma caldeira auxiliar (denominação - **CA5**) que queima essencialmente casca de eucalipto (biomassa interna).

Além desta, a empresa possui uma central termoelétrica de biomassa dedicada à combustão de biomassa externa (denominação **CTB**). Ambas as caldeiras funcionam com sistema de leito fluidizado borbulhante e geram como resíduos sólidos dois tipos de cinzas, volantes e de fundo (também denominadas por “areias de leito fluidizado”).

As caldeiras têm silos independentes para a recolha das cinzas, não sendo efetuada qualquer mistura na fábrica.

O cozimento das aparas de madeira para efetuar a digestão da lenhina é feito por uma solução constituída por hidróxido de sódio (NaOH), sulfureto de sódio (Na₂S) e pequenas quantidades de carbonato de sódio (Na₂CO₃), que se designa licor branco ou lixívia branca.

As aparas entram na zona de baixa pressão do digestor, onde, em contracorrente com o vapor, aquecem na descida. Começa aí a libertação e recuperação dos produtos voláteis da madeira.

As aparas passam depois à zona de impregnação, onde, à pressão de cerca de 9×10^5 Pa e à temperatura de 155 a 170°C, ficam em contacto com a lixívia branca da digestão durante cerca de 1h30min, até que o processo de separação das fibras esteja concluído. A digestão é interrompida por arrefecimento rápido com licor frio e descompressão. Neste estágio, a pasta produzida com o licor aderente tem cor acastanhada.

Segue-se a remoção de nós da madeira e dos pedaços mal digeridos, em crivos centrífugos pressurizados, e a lavagem. Esta operação é feita com água que circula em contracorrente, em sistemas de crivagem centrífuga e de filtragem sob vácuo, processos complementados por sistemas de sucção dos quais a pasta sai espessada e adensada.

O licor negro (lenhina misturada com o licor branco), proveniente da digestão, é extraído do digestor e é recirculado para recuperação dos produtos químicos ativos (para reutilização) e da matéria orgânica (para combustível do processo). Este processo é, em si, mais complexo do que o de produção da pasta, justifica-se por razões económicas e também ambientais, o licor negro tem que sofrer esse tratamento/recuperação.

As etapas básicas do ciclo de recuperação química são:

- Evaporação da água no licor negro e concentração;
- Queima de matéria orgânica para produção de vapor;
- Recuperação da matéria inorgânica e produção de licor verde;
- Produção de licor branco para cozimento;
- Recuperação de lamas de cal e produção de cal viva.

A Figura 1.4 ilustra os processos envolvidos no circuito de recuperação dos reagentes químicos.

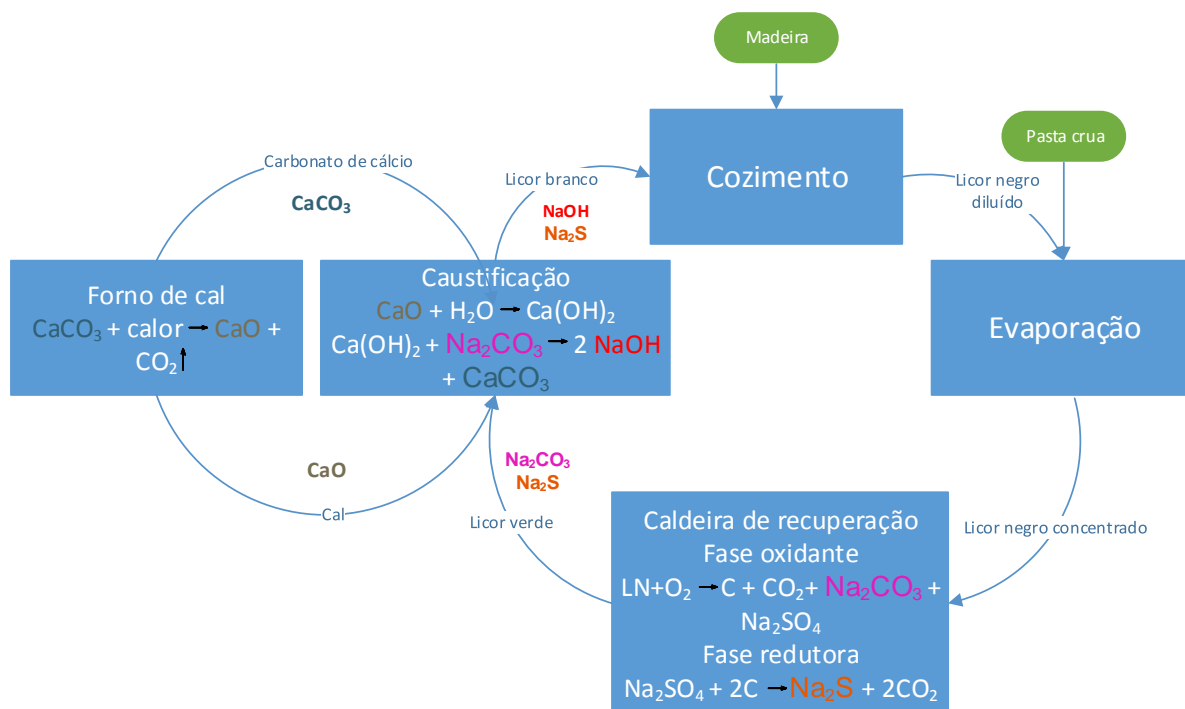


Figura 1.4: Esquema representativo do sistema de recuperação de reagentes químicos.

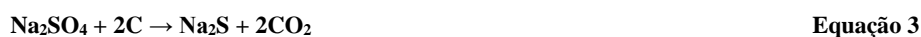
Existe uma caldeira (designada de recuperação) onde ocorre a fusão dos componentes inorgânicos do licor, gerando-se um *smelt* (porque o processo envolve enxofre) que a seguir é tratado para regenerar parte dos reagentes químicos a reutilizar na digestão de nova matéria-prima. A queima da lenhina existente no licor gera vapor, que é depois convertido em energia elétrica, minimizando os custos do processo.

O *smelt* é constituído essencialmente por sais (sulfureto e carbonato de sódio) dissolvidos em água, que recebe o nome de licor verde (atendendo à sua coloração). Este licor verde é primeiramente clarificado, removendo-se os componentes inorgânicos por sedimentação (nas empresas do setor as borras designam-se por *dregs*). A seguir sofre caustificação (adição de cal), para converter o carbonato de sódio em soda. Nesta fase regenera-se licor branco e a sua limpeza/clarificação gera novos resíduos insolúveis (designados por *grits*).

O processo de recuperação de reagentes químicos envolve etapas de evaporação, combustão e caustificação. Os *dregs* e os *grits* resultam do processo de caustificação, nomeadamente da clarificação de licor verde e do apagador de cal.

No processo de evaporação, a concentração de sólidos suspensos no licor negro resultante do cozimento da madeira é aumentada de 13-17% para aproximadamente 70% em evaporadores de múltiplo efeito. Deste modo, o licor concentrado pode ser queimado na caldeira de recuperação. O objetivo é não só a combustão completa da matéria orgânica do licor negro, mas também, a recuperação do conteúdo de sódio e enxofre numa forma que possibilite a regeneração dos reagentes químicos utilizados para o cozimento.

As reações da combustão total podem ser representadas por:



O *smelt* (NaCO_3 e Na_2S) que se forma nesta fase de evaporação é dissolvido em licor branco fraco no tanque de dissolução (tanque de *smelt*), produzindo uma solução denominada licor verde.

O licor verde contém impurezas sólidas designadas por *dregs* que são constituídos por carbonatos de cálcio e sódio, carvão da combustão incompleta na caldeira de recuperação, sílica, sulfuretos de metais e outros sais provenientes da caldeira. A sua concentração no licor oscila normalmente entre 800 a 1200 ppm.

Estes resíduos são bastante prejudiciais para a eficiência do processo, pelo que o primeiro passo envolve a sua separação do licor, por sedimentação num clarificador de licor verde.

Este clarificador é um tanque cilíndrico com duas zonas, uma superior e uma inferior, sendo os *dregs* depositados nesta última a fim de serem bombeados para um silo de armazenamento. O clarificador tem ainda um agitador, que roda muito lentamente, provido de pás inclinadas para arrastar os resíduos para o centro de onde são extraídos. O licor é alimentado ao centro e sai pela periferia, no nível mais elevado da zona de clarificação. Pretende-se que este licor clarificado tenha um teor de sólidos inferior a 100 ppm.

Os *dregs* são bombeados do clarificador para um filtro rotativo de vácuo, onde são lavados e espessados. A lavagem é feita com água quente, com o filtrado recolhido a retornar ao clarificador de licor verde ou enviado para o tanque de licor branco diluído. Os *dregs* têm más propriedades filtrantes, provocando uma rápida colmatação, pelo que se usa uma pré-camada de lamas de cal. Durante o seu funcionamento, parte desta camada vai também sendo raspada a fim de se garantir uma renovação constante da superfície filtrante. O desgaste provocado leva a que, ao fim de algum tempo, seja necessário renovar completamente a pré-camada. O filtro de *dregs* dispõe de um dispositivo automático de aviso da proximidade da lâmina da raspa à tela (distância mínima de 5 mm). Os *dregs* espessados são em seguida descarregados para um contentor. No caso de ser impossível bombeá-los diretamente para o filtro, são armazenados num silo, donde serão posteriormente bombeados.

O teor de humidade dos *dregs* varia entre 45 e 65%. Ao licor verde clarificado é adicionada cal viva (CaO), proveniente dos fornos da cal, no apagador de cal, dando-se a reação:



Simultaneamente, ocorre a reação de caustificação do carbonato de sódio, recuperando-se a soda cáustica necessária ao processo de cozimento Kraft:



O licor verde é bombeado através de permutadores para o apagador, onde é aquecido com vapor. O controlo da temperatura no interior do apagador é da maior importância, na medida em que para temperaturas superiores a 100°C, a reação é demasiado violenta (o licor entra em ebulição). Durante o violento processo de hidratação da cal ocorre a sua desintegração, aumentando a superfície sólida disponível para a reação e promovendo a libertação de inertes para posterior remoção.

A alimentação de cal ao apagador é controlada por um microprocessador, que regula a velocidade do parafuso de introdução de cal. O caudal de cal a introduzir está dependente do caudal de licor alimentado e dos valores do índice de caustificação.

Garante-se assim uma operação estável e evita-se a utilização de cal em excesso que não só provoca perdas devido à sua não reação, mas também o aumento da concentração de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nas lamas de cal. As características de filtração e sedimentação do hidróxido de cálcio são bastante inferiores às do carbonato de cálcio. As impurezas de cal (areias, calcário e outras escórias até 250 μm) são retiradas do fundo do apagador com um raspador, sendo arrastadas através de um classificador de resíduos e passando por baixo de uns chuveiros de lavagem, para minimizar as perdas de sódio, antes de serem descarregados para o exterior. A estas impurezas dá-se o nome de *grits* e representam 0,5-2% da alimentação de cal. O teor de humidade varia entre 2-8%.

A Figura 1.5 esquematiza, em jeito de resumo final, o processo de recuperação de reagentes químicos e de geração de energia na empresa, evidenciando os resíduos gerados nas diferentes fases.

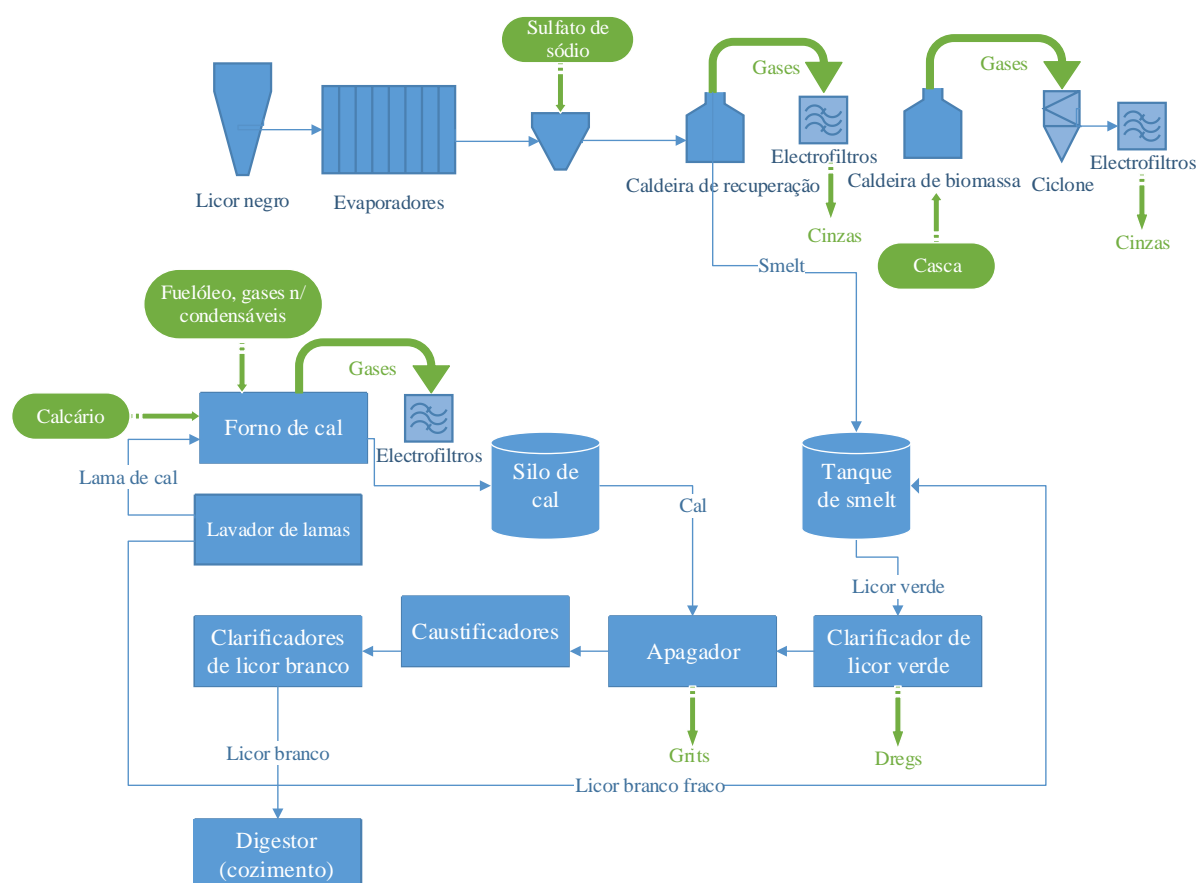


Figura 1.5: Representação esquemática dos processos de recuperação de reagentes químicos e de geração de energia usados nas empresas de celulose [10].

1.2.2 Efluentes líquidos

A indústria papelreira utiliza grande quantidade de água, que após diferentes usos/ciclos se transforma em efluente residual. Este efluente torna-se uma fonte de poluição das águas e pode representar sérios problemas ambientais. A produção de pasta gera efluentes altamente concentrados de reagentes químicos e matéria orgânica. Grande parte das substâncias tóxicas é gerada durante a fase de branqueamento da pasta, uma vez que é nesta que é utilizado o dióxido de cloro.

De forma geral, o tratamento de efluentes líquidos pode passar por três níveis, mediante o seu carácter tóxico e consoante a utilização ou destino final da água tratada, dependendo dos critérios de rejeição segundo a Legislação Ambiental em vigor [11].

O primeiro nível de tratamento de efluentes é designado por tratamento primário e tem como objetivo remover 85% de sólidos orgânicos e inorgânicos suspensos nas águas residuais, recorrendo a operações unitárias como a sedimentação, a flotação e a floculação. Por vezes, adicionam-se agentes químicos coagulantes para aumentar a eficiência dos processos de agregação das partículas sólidas e assim facilitar a sua separação [12].

O segundo nível de tratamento designa-se secundário, e baseia-se no uso de processos naturais de biodegradação de materiais orgânicos dissolvidos, podendo ser usados dois tipos de tratamento diferentes:

- (i) os aeróbios, que se processam, dependendo da característica do efluente, em tanques de lamas ativadas, lagoas de oxidação, filtros de percolação e discos biológicos, e
- (ii) os anaeróbios, que ocorrem em lagoas ou digestores anaeróbios. As lamas resultantes deste tratamento são secas em leitos de secagem, sacos filtrantes ou filtroprensa.

O tratamento terciário, constituído por processos físico-químicos mais avançados, consiste essencialmente na remoção de compostos de difícil degradação por processos biológicos, para além de eliminarem a cor, odores e sabores do efluente. Normalmente são utilizados processos de ultrafiltração, osmose inversa e têm sido desenvolvidos processos avançados de oxidação. Proceda-se igualmente à remoção de organismos patogénicos em lagoas de

maturação e nitrificação. Em certos casos pode ser necessário remover determinados nutrientes, como o azoto e o fósforo, que podem potenciar, isolada ou conjuntamente, a eutrofização do meio recetor. A água resultante pode ser sujeita a desinfecção através de um processo de adsorção com carvão ativado e, se necessário, tratamento com cloro e ozono, tudo dependendo do recetor final da água tratada [12].

Um dos exemplos que se pode referir é a forma como o complexo industrial do grupo Portucel/Soporcel localizado na Figueira da Foz (fábrica integrada de pasta e papel) realiza o tratamento dos seus efluentes líquidos. Este tratamento é efetuado na ETAR instalada no complexo, que realiza as formas de tratamento primário e secundário/biológico dos efluentes (lamas ativadas). As lamas biológicas são aproveitadas para a atividade agrícola (correção de solos e compostagem). A gestão dos resíduos passa pela existência de um ecoparque e de um aterro, onde são acondicionados e tratados todos os resíduos processuais e não processuais [13].

O complexo industrial da Figueira da Foz, origina três linhas principais de efluentes líquidos a serem tratados na ETAR, sendo elas:

- (1) Linha de baixo CQO (Carência Química de Oxigénio), composta por efluentes resultantes do forno da cal e das instalações produtoras de carbonato de cálcio precipitado;
- (2) Linha de efluentes ácidos, de pH entre 2 e 4, essencialmente constituída pelos efluentes provenientes dos processos de preparação da madeira, de branqueamento (fase ácida) e da produção de outros produtos químicos necessários ao processo produtivo;
- (3) Linha de efluentes alcalinos, de pH entre 9 e 12, originados pelas unidades de recuperação de químicos, principalmente da unidade de evaporação de licor negro e pelos processos de branqueamento.

Existem ao longo do processo diferentes locais de retirada de efluentes, o efluente alcalino retirado após o processo de branqueamento é aqui denominado efluente alcalino 1 (**EA1**). O efluente alcalino, retirado da produção de pasta crua, na zona do cozimento dos nós, é chamado efluente alcalino 2 (**EA2**), apresentando um pH mais elevado, e não tendo tão elevada concentração de cloro (Cl), pois ainda não se deu a etapa de branqueamento, onde é utilizado dióxido de cloro.

1.2.3 Quantidade de resíduos

No processo produtivo de pasta de celulose, como foi descrito no ponto anterior, gera-se uma série de resíduos, os quais se enumeram na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Resíduos gerados no processo de fabrico do grupo Portucel/Soporcel [11, 14].

Resíduos	Localização
Rejeitos de madeira	Parque de madeiras (crivagem de aparas)
Incozidos e nós	Cozimento/Impregnação
Dregs	Circuito de recuperação química (clarificador do licor verde)
Grits	Circuito de recuperação de químicos (apagador de cal)
Lamas calcárias (LC)	Circuito de recuperação de químicos (Clarificador do licor branco)
Lamas primárias (LP)	Tratamento primário de efluentes líquidos (sedimentador primário)
Lamas biológicas (LB)	Tratamento secundário de efluentes líquidos (sedimentador secundário)
Cinzas volantes da caldeira auxiliar (CA5)	Instalação de cogeração de energia/vapor
Cinzas volantes da queima de biomassa (CTB)	Central termoelétrica de biomassa
Areia de leito fluidizado (ALF)	Caldeiras CA5 e CTB

As quantidades geradas destes resíduos no grupo Portucel/Soporcel podem ser visualizadas na Figura 1.6. Estes valores resultam já da ponderação das três instalações fabris do grupo, de forma a ter em conta as contingências inerentes às diferenças processuais existentes (eficiência entre ciclos de manutenção, paragens planeadas, avarias entre outros).

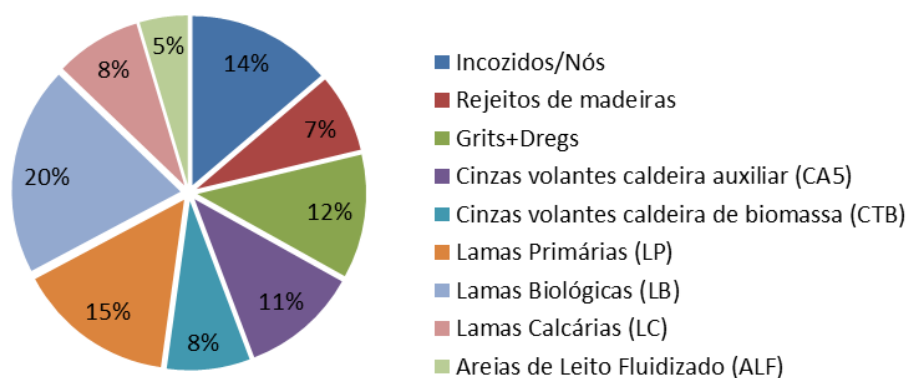


Figura 1.6: Quantidade gerada de resíduos, em base húmida, nas empresas do grupo Portucel/Soporcel [14].

1.3. Valorização dos resíduos em estudo

Em termos de aplicações, as cinzas volantes são usualmente utilizadas como corretivo mineral de solos/fertilizante florestal no ramo da agricultura [15, 16]. Também existem diversos estudos que sugerem aplicações no ramo da construção, por incorporação em formulações de tijolos e em cimentos [17].

Os *dregs* estão a ser depositados em aterro, tendo já sido testado o seu potencial para o ramo da construção com maiores potencialidades para as vias e pavimentos rodoviários [9].

O presente trabalho pretende estudar a utilização de cinzas e *dregs* na elaboração de geopolímeros, sendo esta ideia suportada nos seguintes aspetos:

- (i) as cinzas têm carácter parcialmente amorfo e composição química adequada para ativação (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO como óxidos maioritários);
- (ii) os *dregs* têm carácter fortemente alcalino e contêm sódio na sua composição, podendo atuar, pelo menos parcialmente e após correção com NaOH e Na_2SiO_3 , como agente de ativação das misturas.

Capítulo II

Geopolímeros

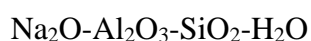
2. Geopolímeros

2.1. Conceitos e potencialidades

Com base nas investigações que conduziu sobre cimentos antigos, Glukhovsky propôs uma nova geração de ligantes a que chamou “solo-cimentos” (cimentos de base alcalina) e cuja formação é semelhante à de muitos minerais e rochas que constituem a crosta terrestre, onde intervêm óxidos de metais alcalinos e alcalinoterrosos, como é o caso dos zeólitos, das micas e dos feldspatos [18].

Os “solo-cimentos” contêm uma quantidade significativa de álcalis (sob a forma de Na_2O e K_2O , em proporções de 3 até 20%), que determinam as suas propriedades ligantes. As hipóteses de formação de ligantes do tipo “solo-cimento” são bastante vastas podendo ser concretizadas, nomeadamente a partir de dois grupos [19]:

1. Compostos solúveis de metais alcalinos em conjugação com sistemas de aluminossilicatos, sem a presença de cálcio, como as cinzas vulcânicas, o metacaulino, as argilas calcinadas e outros. São sistemas de materiais alcalinos, ricos em SiO_2 e Al_2O_3 , com composição:



ou

2. Compostos ricos em cálcio: cal, cimento Portland, cimentos aluminosos, escórias de alto-forno, etc., envolvendo materiais alcalinoterrosos com um significativo teor em cálcio, de composição química do tipo:



Ambos os sistemas são endurecidos com soluções de hidróxido de sódio ou de potássio, reação que provoca alterações na estrutura dos materiais componentes. Esta reação é do mesmo tipo da verificada na formação de zeólitos naturais.

Os ligantes do grupo 1 incluem os sistemas cimentícios patenteados nos EUA e Europa por Joseph Davidovits, tendo por base a ativação alcalina do metacaulino ou caulino calcinado. Os ligantes do grupo 2 foram desenvolvidos e estudados principalmente na Ucrânia, pelo investigador Glukhovsky e o seu grupo de investigação [18].

A possibilidade de obtenção de reações de presa e endurecimento alargada a outros elementos, permitiu reformular a teoria dominante de que só os compostos constituídos com elementos do subgrupo (IIA) da tabela periódica, alcalinoterrosos (Be, Ca, Mg, Sr e Ba), podiam sofrer reações de hidratação.

A capacidade de endurecimento devido a reações de hidratação é também característica dos elementos do subgrupo (IA), ou seja dos metais alcalinos (Li, Na, K, Rb e Cs), formando associações aos pares, com elementos dos subgrupos IIIA e IVA (os aluminossilicatos), dos subgrupos IIA e IVA (os silicatos alcalinoterrosos) e dos subgrupos IIA e IIIA (os aluminatos alcalinoterrosos).

A palavra Geopolímeros foi utilizada a primeira vez por Joseph Davidovits, em 1979, para classificar uma nova geosíntese que origina materiais poliméricos inorgânicos [1, 2, 20].

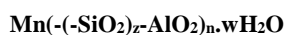
Os geopolímeros são polímeros inorgânicos constituídos por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente pelo compartilhamento de átomos de oxigénio. A carga negativa do Al no estado de coordenação IV é balanceada por iões positivos, tais como Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , H_3O^+ [1, 21, 22].

Geopolímeros são materiais sintéticos formados por ativação de partículas sólidas, ricas em silício e alumínio, através de soluções alcalinas. A ativação alcalina também é conhecida como geopolimerização, dada a sua semelhança com a síntese dos polímeros orgânicos de condensação no que diz respeito às condições hidrotérmicas de partida [23].

Em relação à constituição química, os geopolímeros podem ser vistos como equivalentes amorfos de certos zeólitos sintéticos. Os aluminossilicatos hidratados com a mesma composição química dos zeólitos, divergem destes na estrutura (quase totalmente amorfa). Nos zeólitos a velocidade da reação de formação estrutural é lenta e requer abundante fase

aquosa, o que favorece a formação de cristais. Ao contrário, a geopolimerização é uma reação bem mais rápida e a quantidade de fase líquida é apenas a indispensável para que ocorra a hidratação, pelo que a estrutura formada é essencialmente amorfa [23].

Os geopolímeros possuem a seguinte forma empírica [24]:



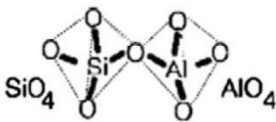
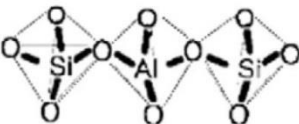
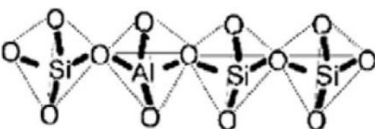
Equação 6

Onde:

- M é um catião monovalente (p.ex. Na^+ ou K^+);
- n é o grau de polimerização;
- z é igual a 1, 2 e 3;
- w é o grau de hidratação.

A Tabela 2.1 traduz a nomenclatura usada para distinguir os geopolímeros e representa esquematicamente a estrutura formada.

Tabela 2.1: Nomenclatura usada para referenciar os geopolímeros (polisialatos) e estruturas moleculares correspondentes [24].

Z	Nome	Simbologia	Si:Al	Estruturas moleculares
1	Polisialato	PS	-Si-O-Al-O-	
2	Poli(sialato-siloxo)	PSS	-Si-O-Al-O-Si-O-	
3	Poli(sialato-disiloxo)	PSDS	-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	

A nomenclatura usada para definir estes polímeros minerais é baseada no termo polisialato. Foi estabelecida no encontro realizado em Estocolmo, em 1976, durante o International Symposium on Macromolecules (Simpósio Internacional de Macromoléculas) [25]. O termo sialato foi sugerido para abreviar silico-oxo-aluminato.

A ativação alcalina promove uma alteração profunda na estrutura do aluminossilicato; num curto espaço de tempo a estrutura plana hexagonal transforma-se numa estrutura tridimensional em que os aniões tetraédricos SiO_4 e AlO_4 se ligam alternadamente, compartilhando todos os oxigénios dos vértices. A Figura 2.1 mostra o modelo proposto por Davidovits [24].

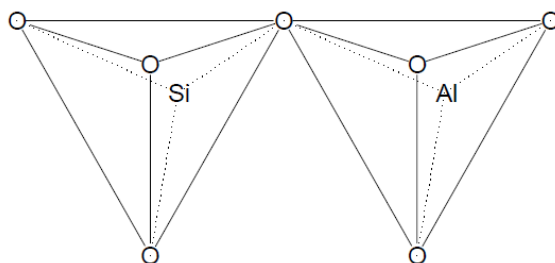


Figura 2.1: Tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (“monómero” da rede dos sialatos) [6].

A geopolimerização ou ativação alcalina pode ser uma forma viável para processar e valorizar resíduos industriais da família dos aluminossilicatos. Com esta técnica podem obter-se produtos com resistência mecânica notável, elevada resistência química ou durabilidade, em especial em meio ácido, e com a capacidade de encapsular espécies perigosas, por confinamento na matriz geopolimérica [2].

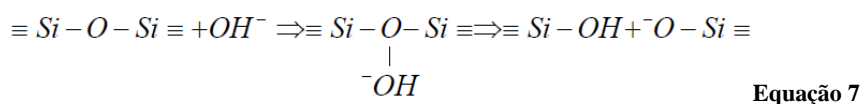
Após os estudos realizados por V. D. Glukhovsky [18], desenvolveu-se um modelo que descreve o processo de formação da estrutura dos cimentos alcalinos [26]. O processo descrito por esse modelo pode ser considerado como um conjunto de conversões “destruição – condensação” da substância sólida inicial, para originar por coagulação uma série de unidades estruturais instáveis, que têm comportamento tixotrópico (a viscosidade diminui por agitação), e que a seguir condensam formando estruturas estáveis de produtos hidratados [26, 27].

2.2. Mecanismos de geopolimerização

Os mecanismos de reação alcalina dividem-se em três etapas [6, 26]:

1. “Destruição – Coagulação”

Este primeiro processo de desagregação pode ser descrito como a rutura das ligações Me–O, Si–O–Si, Al–O–Al, e Al–O–Si da matéria-prima. Esta etapa de desagregação da fase sólida é gerida pela rutura das ligações covalentes Si–O–Si e Al–O–Al, a qual requer um processo reativo, como por exemplo a formação de complexos hidratados. Para tal suceder basta, por exemplo, variar a força iónica do meio, ao adicionar iões com propriedades dadoras, tais como os metais alcalinos, provocando a variação do pH do meio. A quebra das ligações Si – O – Si em meio alcalino ocorre da seguinte forma:



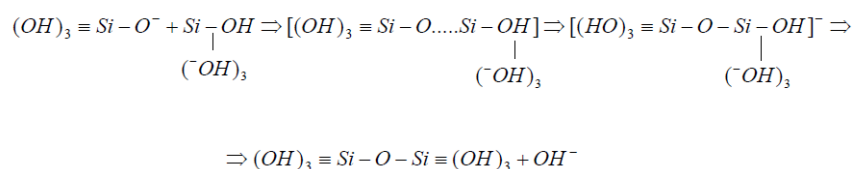
O resultado é uma redistribuição da densidade eletrónica sobre os átomos de silício, tornando mais fácil a quebra da ligação Si–O–Si. O grau de hidroxilação do silício pode aumentar para além das 2 ou 3 unidades, formando complexos intermédios instáveis que se decompõem, dando lugar ao ácido silicioso Si(OH)₄ e ao anião –Si–O[–]. Estes iões –Si–O[–] têm menor capacidade que os silícios hidroxilados para formar complexos e retardam o processo de hidratação (a carga negativa do oxigénio aumenta a densidade eletrónica sobre o silício e diminui as suas propriedades recetoras). Estes aniões podem participar na reação inversa, ou de policondensação, retardando um ou mais processos de rutura das ligações covalentes Si–O–Si. A presença de catiões de metais alcalinos neutraliza estes aniões. A formação de ligações Si–O[–]–Na⁺ cria obstáculos para que ocorra a reação inversa de formação de ligações siloxano. Estes silicatos alcalinos podem sofrer reações de troca iónica com iões divalentes, formando-se complexos do tipo Si–O–Ca–OH.

Os grupos hidroxilos afetam da mesma maneira as ligações Al–O–Si, de tal forma que os aluminatos em dissolução alcalina formam complexos do tipo [Al(OH)₄][–], [Al(OH)₅]^{2–} ou [Al(OH)₆]^{3–}, dependendo do pH do meio.

Os complexos $\text{Si-O}^-\text{Na}^+$ e outros, estáveis em meio alcalino, criam condições apropriadas para o transporte das unidades estruturais reativas e para o desenvolvimento da estrutura coagulada. O catião atua como catalisador mantendo a força iónica necessária para a destruição das ligações covalentes e para proporcionar a conversão das ligações destruídas na fase coloidal.

2. “Coagulação – Condensação”

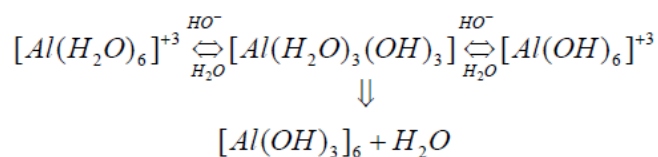
A acumulação dos produtos desagregados origina maior contacto entre os mesmos, formando-se uma estrutura coagulada que favorece os processos de policondensação. A velocidade do processo de condensação depende do estado dos iões na fase solúvel e da existência de condições necessárias para a formação do gel. A facilidade de condensação do ácido silicioso aumenta numa gama de pH onde se encontra levemente dissociado ou em estado molecular. Para pH superior a 7, a desagregação das ligações Si-O-Si dá lugar a complexos hidroxilados $\text{Si}(\text{OH})_4$ como componentes mais estáveis, os quais vão condensar formando novas ligações Si-O-Si , como resultado da substituição nucleófila do ião $(\text{OH})_3\text{-Si-O}^-$ presente na dissolução a pH alcalino do composto molecular, dando lugar ao dímero (2 monómeros).



Equação 8

O ião hidroxilo OH^- atua como catalisador da reação. Neutraliza um protão do ácido ortosilícico produzindo o anião silicato que se liga ao composto molecular, libertando o ião hidroxilo. Esta formação da ligação Si-O-Si determina o valor de pH. Para valores muito elevados de pH, a forma estável do complexo hidroxilado do silício não é molecular, senão ocorria a dissociação em diferentes aniões ($[\text{SiO}_7]^{6-}$ ou $[\text{SiO}_4]^{4-}$), cuja condensação é muito mais lenta.

Os grupos polihidroxilanos formam-se por polimerização de ácidos ortosilícicos, podendo crescer em todas as direções e dando lugar à formação de partículas coloidais. A formação do gel de hidroalumínio, devido às propriedades do alumínio (^{13}Al), depende do pH do meio, como se pode observar na reação seguinte:



Equação 9

Todos os processos, bem como a composição e estabilidade dos produtos formados nesta etapa, são afetados essencialmente pela concentração de álcalis no meio. A partir de certo momento, o desenvolvimento da resistência mecânica do material é acompanhado pelo decréscimo do pH da fase líquida. Isto é possível devido à absorção e interação das espécies alcalinas com os hidrosilicatos e os hidroaluminossilicatos que se formaram, seguido do aparecimento de hidrosilicatos do tipo zeolítico.

Se na 1ª etapa o metal alcalino atua como catalisador do processo de destruição, nas seguintes é um componente formador da estrutura. A quantidade de ligações alcalinas formadas vai depender da quantidade de álcalis na fase inicial, da temperatura e da duração do processo de endurecimento.

3. “Condensação – Cristalização”

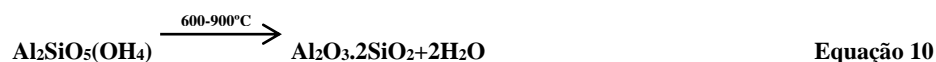
A presença de partículas da fase sólida inicial é igual ao aparecimento de micropartículas resultantes da estrutura condensada resultante da precipitação dos produtos, cuja composição é determinada pela composição mineralógica e química da fase inicial, da natureza do componente alcalino e das condições de endurecimento. A alta alcalinidade do meio, mantida constante, provoca condições favoráveis à formação, em primeiro lugar, de compostos de baixa alcalinidade e, a seguir, de produtos que contêm um elemento alcalino ou alcalinoterroso.

2.2.1 Metacaulino

O metacaulino é uma forma ultrafina de pó claro de aluminossilicato derivado da calcinação da argila caulinítica. Calcinação é um termo que se refere ao aquecimento controlado a uma temperatura específica, para se obter um material amorfo, sendo o metacaulino normalmente produzido a temperaturas entre 600 e 900°C [3, 28]. Entre 450-500°C a reação é reversível, isto é, juntando água ao produto formado provoca-se a hidratação do caulino e restaura-se a estrutura inicial. Acima de 600°C a desidroxilação estrutural é irreversível [19]. O limite máximo (900-950°C) é definido pela condição de não cristalização de novas fases, em

particular mulite primária. O material amorfo é altamente reativo, apresentando características pozolânicas [3].

O processo de calcinação do caulino envolve a seguinte reação:



A bibliografia disponível não é muito precisa no que diz respeito ao tratamento térmico, embora muitos autores defendam que a temperatura ideal é de 750°C [19]. É provável que dependa da quantidade de material a calcinar, das condições processuais, da natureza do caulino e da sua superfície específica. Para além da temperatura máxima, o ciclo de aquecimento e arrefecimento deverá ser também controlado [29]. O tempo de exposição pode ir até 24h, embora testes efetuados através de análise por difração de raios X (DRX) permitam concluir que ao fim de 1h de calcinação, os difratogramas deixam de identificar fases cristalinas e o material adquire carácter amorfo [19].

As vantagens da utilização do metacaulino como matriz dos geopolímeros são as seguintes [28]:

- Elevada resistência à compressão e à flexão;
- Redução da permeabilidade à água;
- Elevada resistência a agentes químicos;
- Elevada durabilidade;
- Redução dos efeitos expansivos causados pelas reações álcalis-sílica (ASR);
- Elevada compacidade do betão, adequada trabalhabilidade e acabamento;
- Redução da incidência de eflorescências (sais solúveis).

O metacaulino é uma boa alternativa aos ligantes de cal ou cimento Portland, pois necessita de menos energia na sua produção. Na adoção de práticas de construção sustentável, o conteúdo energético incorporado é um fator relevante [29, 30].

2.2.2 Ativadores, ordem de mistura e cura

Os ativadores mais utilizados na obtenção de estruturas geopoliméricas são os hidróxidos de sódio ou de potássio, o carbonato de sódio, os silicatos de sódio ou de potássio e, sobretudo, misturas destes compostos. O tipo de dosagem e concentração do ativador tem de ser estudado em função do material de partida, pois a composição química e granulometria condicionam a reação de ativação [19]

Com base na composição química dos zeólitos, Davidovits [31, 32] sugeriu vários limites e razões molares de composições para otimizar a durabilidade e resistência mecânica dos geopolímeros.

$$0,20 < \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 < 0,48$$

$$3,30 < \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 < 4,50$$

$$0,80 < \text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 < 1,60$$

$$10 < \text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} < 25$$

Nas razões anteriores, o Na pode ser substituído por K ou Li.

Os materiais naturais não têm por norma composição química que garanta as razões sugeridas por Davidovits, pelo que na maior parte das situações são necessárias correções. Portanto em função das matérias-primas escolhidas é necessário um estudo de formulação de composição.

Na sua maioria os ativadores são preparados quimicamente, pois não se encontram na natureza. Os ativadores são principalmente de dois tipos: os simples e os compostos. Os primeiros são constituídos por uma solução alcalina singular (hidróxido de sódio ou de potássio); os compostos são formados pela associação de uma solução alcalina com silicato de sódio ou de potássio.

A ordem de mistura dos reagentes pode afetar significativamente o desenvolvimento de fases do produto final. Idealmente, seria interessante numa primeira fase misturar e deixar maturar os componentes solúveis e só depois, numa fase posterior, adicionar os componentes insolúveis [27].

Os materiais obtidos por geopolimerização ou ativação alcalina são sensíveis às condições de cura. Deve tentar minimizar-se a retração, associada à perda de água por secagem. Uma técnica possível envolve as amostras num filme de plástico do tipo polietileno, que minimiza a troca de água com o meio envolvente [19]. A cura e ganho de resistência mecânica poderão ser acelerados com a temperatura, alcançando-se resistências mecânicas superiores, no entanto, aumentando a retração.

A mistura destes ligantes com agregados (areia fina/grossa e brita) permite desenvolver argamassas geopoliméricas ou betão geopolimérico (geobetão).

Capítulo III

Realização experimental

3. Realização experimental

A realização experimental está dividida em três pontos.

Apresenta-se em primeiro lugar a recolha e a caracterização dos diversos resíduos (**CA5**, **CTB** e *Dregs*), dos efluentes alcalinos (**EA1** e **EA2**), assim como a caracterização das matérias-primas adquiridas no exterior (componentes comerciais), tanto os ativadores (silicato de sódio e hidróxido de sódio), como o metacaulino (**MK**) e a areia utilizada com agregado.

No segundo ponto apresenta-se a metodologia de elaboração de formulações a testar, assim como o processamento para a conformação de corpos de prova para o estudo da incorporação dos resíduos e dos efluentes no fabrico de geopolímeros (esta etapa foi dividida em 4 fases distintas da evolução do estudo).

Por fim indicam-se os ensaios de caracterização das amostras.

3.1. Caracterização dos resíduos, dos efluentes alcalinos e dos componentes comerciais

Utilizaram-se cinzas volantes (tanto da caldeira auxiliar **CA5** como da caldeira de biomassa **CTB**) provenientes da unidade de Cacia. As cinzas resultam da atividade de geração de energia, que nas unidades de Cacia e Setúbal decorrem em caldeiras semelhantes: de recuperação, auxiliar e de biomassa. Na unidade da Figueira da Foz a última não existe.

Os *dregs* são provenientes da fábrica da Figueira da Foz e foram recolhidos à saída do clarificador de licor verde. São representativos da produção conjunta do grupo [8] e ficaram armazenados em sacos plásticos dentro de recipientes escuros e fechados.

Os resíduos utilizados (**CA5**, **CTB**, *Dregs*), visíveis na Figura 3.1, foram avaliados em termos de teor de humidade, pH, composição mineralógica (por DRX), composição química (por FRX/EDS), comportamento térmico (por ATD/TG), distribuição granulométrica (por Coulter) e morfologia (SEM)



Figura 3.1: CTB, CA5 e *Dregs*.

Como antes se referiu, o metacaulino é o material comumente utilizado para ativação. Foi usado neste trabalho para a conceção de amostras de referência. Usou-se o produto comercial *Argical-M 1200S* produzido pela *Imerys*, tendo sido caracterizado em termos de composição mineralógica, composição química (FRX), comportamento térmico e distribuição granulométrica. A Figura 3.2 mostra este material na forma em que se adquire.



Figura 3.2: Metacaulino (*Argical-M 1200S*).

A areia utilizada para elaborar as argamassas geopoliméricas, proveniente do rio, foi adquirida já previamente lavada e seca e apresenta o aspeto que pode ser visualizado na Figura 3.3. A areia foi caracterizada em termos de distribuição granulométrica.



Figura 3.3: Areia.

Como ativadores utilizou-se silicato de sódio e hidróxido de sódio, diluídos em água. Estes ativadores adquiridos ao exterior não necessitaram de caracterização pois essa informação é fornecida nos seus rótulos e nas suas fichas técnicas.

O silicato de sódio (Na_2SiO_3), também é conhecido em inglês como “water glass”, ou seja, vidro líquido ou vidro de água. Foi recebido já em solução da empresa *Merck*. Apresenta valores de pH entre 11,0 e 11,5 (50 g/l, H_2O , 20°C) e massa específica de $1,35 \text{ g/cm}^3$ (20°C). Tem ponto de ebulição $> 100^\circ\text{C}$ (a 1013 hPa de pressão).

O silicato de sódio é estável em soluções neutras e alcalinas. Em soluções ácidas, o ião silicato reage com iões hidrogénio para formar ácido silícico, o qual quando aquecido e calcinado forma sílica gel, uma substância dura e vítrea. Neste trabalho, foi utilizado em solução, misturado com o hidróxido de sódio.

O hidróxido de sódio, também conhecido como soda cáustica, é uma substância básica muito utilizada na indústria, principalmente no ramo dos detergentes. É produzido por eletrólise de uma solução aquosa de cloreto de sódio. O hidróxido de sódio utilizado, em forma de *pellets*, foi fornecido pela Merck ($M=40,00$ g/mol). Apresenta pH de aproximadamente 14, funde a $323\text{ }^{\circ}\text{C}$ e solubilidade em água de 1090 gramas por litro. Esta substância é rotulada como corrosiva, tendo uma elevada reatividade em água, de carácter fortemente exotérmico. As especificações são: acidimetria (NaOH) $> 97\%$, Carbonato (Na_2CO_3) $< 1\%$, Cloro (Cl) $< 0,01$, Sulfato $< 0,01$, metais pesados (como Pb) $< 0,002$, Al (alumínio) $< 0,002$ e Fe (ferro) $< 0,002$. A Figura 3.4 ilustra o aspeto do silicato de sódio e do hidróxido de sódio.



Figura 3.4: Aspeto da embalagem do silicato de sódio (esquerda) e do hidróxido de sódio (direita).

O efluente alcalino 1 foi recolhido na fábrica da Figueira da Foz, enquanto o efluente alcalino 2 foi recolhido na fábrica de Cacia.

Como mencionado anteriormente os efluentes alcalinos foram utilizados numa fase deste trabalho e a caracterização dos mesmos (**EA1 e EA2**) envolveu análises a nível químico (ICP) e de pH. Na Figura 3.5 são visíveis os efluentes alcalinos.



Figura 3.5: Efluentes alcalinos (EA2 e EA1).

3.1.1 Teor de humidade

O teor de humidade foi medido numa balança com aquecimento (Amb 310), colocando uma amostra de cada resíduo até secar completamente (massa invariável). A balança de humidade utilizada encontra-se nas instalações do DEMaC.

3.1.2 Medição do pH

Antes de realizar as medições de pH das amostras, os elétrodos foram calibrados. O ajuste foi feito com duas soluções padrão (pH 4 e 7). Pesaram-se 2,5 g e diluíram-se em 50 ml de água desionizada. Em seguida o material foi disperso em ultrassons durante 15 minutos. O procedimento usado descreve-se a seguir: (i) ligar o aparelho, (ii) deixar o equipamento ligado durante aproximadamente 10 minutos; (iii) lavar o bolbo do eletrodo de pH com água destilada e secar com papel absorvente; (iv) ajustar o aparelho com duas soluções padrões de pH; (v) lavar e secar novamente o eletrodo; (vi) efetuar a leitura de pH da amostra; (vii) após a leitura da amostra, lavar o eletrodo e guardar na capa protetora com solução de KCl 3 M.

3.1.3 Composição mineralógica e química

A composição mineralógica foi determinada por Difrração de Raios X (DRX), sob amostras de cada um dos resíduos, após secagem a 110 °C, seguida de moagem e peneiramento. O aparelho de medição utilizado foi um *Rigaku Geigerflex D/Max – Series* com velocidade de varrimento de 3°/min e radiação K.α.Cu ($\lambda = 1,5418$) que utiliza ficheiros de dados JCPDS (*Joint Committee for Chemical Analysis by Powder Diffraction Methods*). Os resultados foram registados entre 4° e 80° (2 θ). O aparelho de DRX utilizado encontra-se nas instalações do DEMaC.

A composição química foi estimada por fluorescência de raios x (FRX – Phillips X’Pert PRO MPD), com determinação dos componentes maioritários, minoritários e da perda ao rubro, denominada por LOI (*Loss On Ignition*). O aparelho de FRX utilizado encontra-se nas instalações do Departamento de Geociências.

Também foi utilizada a técnica de ICP (*Inductively coupled plasma*, da marca Jobin-Yvon), que permite fazer uma análise elementar por espectrometria de emissão atômica a partir da amostra digerida em água-régia (HCl + HNO₃ 3:1). A digestão provoca a mineralização da matéria orgânica e a dissolução da parte mineral. O aparelho de ICP utilizado encontra-se nas instalações do RAIZ e o método usado para a determinação segue a norma ICP-OES ISSO 11885.

3.1.4 Análise térmica

O comportamento das cinzas volantes (CA5 e CTB), dos *dregs* e do metacaulino foi estudado em termos de variação de massa (análise gravimétrica - ATG) e variações de temperatura/calor em relação a amostra inerte (análise térmica diferencial - ATD). As amostras foram secas a 110°C e posteriormente moídas e peneiradas. Usaram-se 15,5 mg para as cinzas CA5, 22,6 mg para as CTB, 18,6 mg para os *dregs* e 16,5 mg para o MK. Esta quantidade de material foi colocada num cadinho de alumina de 100 µl, sendo o teste efetuado a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 1200°C em atmosfera de ar. O instrumento usado foi um *Setaram Labsys DTA-TG/DSC*, existente no DEMaC.

3.1.5 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica das cinzas volantes, dos *dregs* e do metacaulino foi analisada com auxílio do analisador *Coulter LS 230 – Fluid Model*. A determinação foi efetuada por uma técnica de difração laser (pelo método ótico de Fraunhofer) para partículas com granulometria entre 0,4 µm e 200 µm e em simultâneo por *PIDS (Polarization Intensity Differential Scattering)* para granulometrias inferiores (entre 0,4 µm e 0,04 µm).

Os pós de CA5, CTB, *dregs* moídos e MK são previamente secos e posteriormente são dispersos em água sob a aplicação de ultrassons, durante 10 minutos, obtendo-se uma suspensão aquosa diluída. Os *dregs* (que se recolhem na forma pastosa) foram apenas dispersos em água. O aparelho de ultrassons e de Coulter encontram-se nas instalações do DEMaC.

A distribuição granulométrica da areia (após 24h na estufa a 110°C) foi determinada utilizando uma coluna de peneiros de aberturas da malha compreendidas entre 4 mm e 0,063 mm, pesando-se o resíduo em cada um deles. A agitação da coluna de peneiros é feita mecânicamente, com os peneiros dispostos de cima para baixo por ordem decrescente da dimensão das aberturas de cada peneiro e com fundo e tampa. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma NP EN 933-1 e 933-2. O ensaio foi realizado nas instalações do Departamento de Engenharia Civil.

3.1.6 Análise de morfológica/microestrutural

Na caracterização morfológica e microestrutural dos pós de cinzas volantes (CA5 e CTB), *dregs* e metacaulino, foi usado um microscópio eletrónico de varrimento (SEM). As amostras dos pós a analisar foram colocados numa fita adesiva de carbono previamente colada no porta-amostras. Como material condutor, foi depositada sobre os pós uma fina camada de carbono na forma de grafite. O microscópio eletrónico de varrimento (em inglês Scanning Electron Microscope - SEM) da marca Hitachi SU 70, que opera a 15 kV permite observar materiais orgânicos ou inorgânicos, numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm), devido à elevada profundidade de campo e forte poder de ampliação (de 10 a 80000 x) e de resolução ($> 5 \text{ \AA}$). O equipamento SEM tem acoplado o equipamento EDS. A técnica de EDS é um dos recursos do SEM e permite obter a análise elementar dos materiais, de forma semi-quantitativa. O detetor de dispersão de energia funciona a partir da emissão dos raios-X característicos de cada elemento químico.

3.2. Processamento dos geopolímeros

O processamento das amostras foi semelhante em todas as fases do desenvolvimento deste trabalho. As diferenças de processamento entre as quatro fases estão descritas detalhadamente adiante. Nas diversas fases usa-se uma fonte de aluminossilicatos e um ativador alcalino, promovendo-se a mistura de forma mecânica. Após a obtenção de uma mistura homogênea vaza-se para os moldes de silicone (Figura 3.6). Os moldes utilizados são de silicone devido às suas propriedades auto-desmoldantes e pela sua flexibilidade. Os geopolímeros dentro do molde de silicone são colocados numa estufa a 40°C durante 24 horas, sendo depois desmoldados.



Figura 3.6: Moldes de silicone.

Os provetes elaborados nestes moldes de silicone apresentam as dimensões que estão representadas na Figura 3.7.

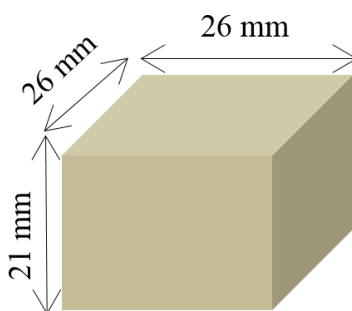


Figura 3.7: Imagem de um provete com indicação das dimensões.

- **Fase 1:** Amostras padrão, preparadas com metacaulino e usando hidróxido de sódio e silicato de sódio como ativadores; ou seja, um ativador composto (uma solução alcalina + um silicato alcalino). Para além de constituírem amostras de referência, serviram para familiarizar procedimentos.

As quantidades utilizadas na formulação padrão estão indicadas da Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Massa e percentagem utilizados da fonte de aluminossilicato, dos ativadores e da água na formulação padrão.

Nomenclatura	Composição geopolímeros	(g)	%
Silicato de sódio	Na_2SiO_3	50,0	44
Metacaulino	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	45,0	39
Hidróxido de sódio	NaOH	6,0	5
Água	H_2O	13,0	11
		114,0	100,00

Com aquelas proporções calcularam-se as frações ponderais (Tabela 3.2) e as razões molares (Tabela 3.3) dos componentes.

Tabela 3.2: Percentagem ponderal dos óxidos e de água dos diferentes materiais utilizados na formulação padrão.

Composição (%)	Na_2SiO_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	NaOH
SiO_2	28,50	54,39	0,00
Al_2O_3	0,00	39,36	0,00
Na_2O	8,50	0,00	75,16
H_2O	63,00	0,00	0,00
	100,00	93,75	75,16

Tabela 3.3: Rácios molares utilizados na formulação padrão e intervalo de rácios molares aconselhados pela literatura.

Compostos	Rácios Molares	
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no total	3,71	3,3–4,5
$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no total	0,81	0,8–1,6
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ no total	0,22	0,2–0,48
$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ no total	17,47	10–25

Nesta primeira fase, mistura-se o hidróxido de sódio com água, mexendo. Uma vez tornada a solução homogénea, deixa-se arrefecer, pois o processo é fortemente exotérmico. A seguir adiciona-se o silicato de sódio, sempre sob agitação. Pesa-se o material sólido a ativar (metacaulino) e adiciona-se o ativador, num misturador mecânico. Por fim vaza-se a mistura para os moldes que são colocados em estufa a 40°C durante 24 horas. Finalmente desmoldam-se os provetes, que adquirem a forma, a cor e o aspeto ilustrado na Figura 3.8. O metacaulino foi utilizado conforme recebido.



Figura 3.8: Aspeto dos geopolímeros da formulação da fase 1.

A formulação foi idealizada com rácios dentro dos intervalos aconselhados na literatura e considerados “ideais” (0,2–0,48; 3,3–4,5; 10–25 e 0,8–1,6 for M_2O/SiO_2 , SiO_2/Al_2O_3 , H_2O/M_2O e M_2O/Al_2O_3 , respetivamente) [23, 31, 32].

- **Fase 2:** Amostras preparadas com cinzas (CA5, CTB) e *dregs* e usando como ativador hidróxido de sódio em diferentes molaridades (8M e 12M).
 - 3:1(CTB50+CA525+*Dregs*25)8M
 - 3:1(CTB50+CA525+*Dregs*25)12M
 - 3:1(CTB25+CA525+*Dregs*50)8M
 - 3:1(CTB25+CA525+*Dregs*50)12M
 - 4:1(CTB50+CA525+*Dregs*25)8M
 - 4:1(CTB50+CA525+*Dregs*25)12M
 - 4:1(CTB25+CA525+*Dregs*50)8M
 - 4:1(CTB25+CA525+*Dregs*50)12M

Na formulação 3:1 a relação sólidos/ativador usada é 3/1, ou seja, a amostra é preparada com 300 g de sólidos (nas quantidades descritas nas Tabela 3.4 e Tabela 3.5) para 100 ml de solução alcalina de hidróxido de sódio. A concentração deste último reagente variou (8M e 12M), assim como os teores mássicos dos componentes sólidos em cada formulação.

Tabela 3.4: Quantidade de sólidos (em massa e em percentagem) nas formulações: 3:1(CTB50+CA525+*Dregs*25).

Resíduos	(g)	%
CTB	150	50
CA5	75	25
<i>Dregs</i>	75	25
	300	100

Tabela 3.5: Quantidade de sólidos (em massa e em percentagem) nas formulações: 3:1(CTB25+CA525+*Dregs*50).

Resíduos	(g)	%
CTB	75	25
CA5	75	25
<i>Dregs</i>	150	50
	300	100

As formulações 4:1 seguem o mesmo raciocínio das anteriores e são indicadas nas Tabela 3.6 e Tabela 3.7.

Tabela 3.6: Quantidade de sólidos (em massa e em percentagem) nas formulações: 4:1(CTB50+CA525+Dregs25).

Resíduos	(g)	%
CTB	200	50
CA5	100	25
<i>Dregs</i>	100	25
	400	100

Tabela 3.7: Quantidade de sólidos (em massa e em percentagem) nas formulações: 4:1(CTB25+CA525+Dregs50).

Resíduos	(g)	%
CTB	100	25
CA5	100	25
<i>Dregs</i>	200	50
	400	100

Na fase 2 do trabalho usam-se cinzas como fonte exclusiva de aluminossilicatos e usou-se um ativador simples (NaOH). Mesmo arriscando não atingir as condições ideais de reação, esta escolha tem por base critérios de maior aproximação à realidade industrial. Além disso, excluiu-se o uso de silicato de sódio, por ser menos “amiga do ambiente” a sua obtenção.

Nesta segunda fase, pesa-se primeiramente o hidróxido de sódio (32g de NaOH numa solução 8M e 48g de NaOH numa solução 12M) e adiciona-se com auxílio de um balão volumétrico de 100 ml água. Depois de homogeneizar e arrefecer a solução, afere-se o balão volumétrico. Esta solução é vertida sobre o sólido a ativar, lentamente e sob agitação no misturador mecânico. Por fim vaza-se o material para os moldes e a cura é semelhante. Dos sólidos a ativar, que nesta fase são resíduos, as cinzas (CA5+CTB) são usadas tal como são geradas na indústria. No entanto, os *dregs* sofrem secagem e moagem prévia para assegurar homogeneização da mistura, pois a forma pastosa em que são recebidos dificulta a mistura. Os *dregs* foram secos numa estufa a 110°C. A Figura 3.9 mostra o aspeto dos *dregs* húmidos (como recebidos), secos e por fim moídos.



Figura 3.9: *Dregs* húmidos vs *dregs* secos vs *dregs* moídos.

Estes materiais foram moídos durante cerca de 3 minutos a 700 rpm em moinho vibratório de anéis de carboneto de tungsténio (Retsch RS 100) presente nas instalações do DEMaC (ver Figura 3.10).



Figura 3.10: Moagem dos *dregs* secos com auxílio do moinho vibratório de discos.

Na Figura 3.11 apresenta-se o aspeto dos geopolímeros obtidos nesta fase para as diferentes formulações elaboradas.

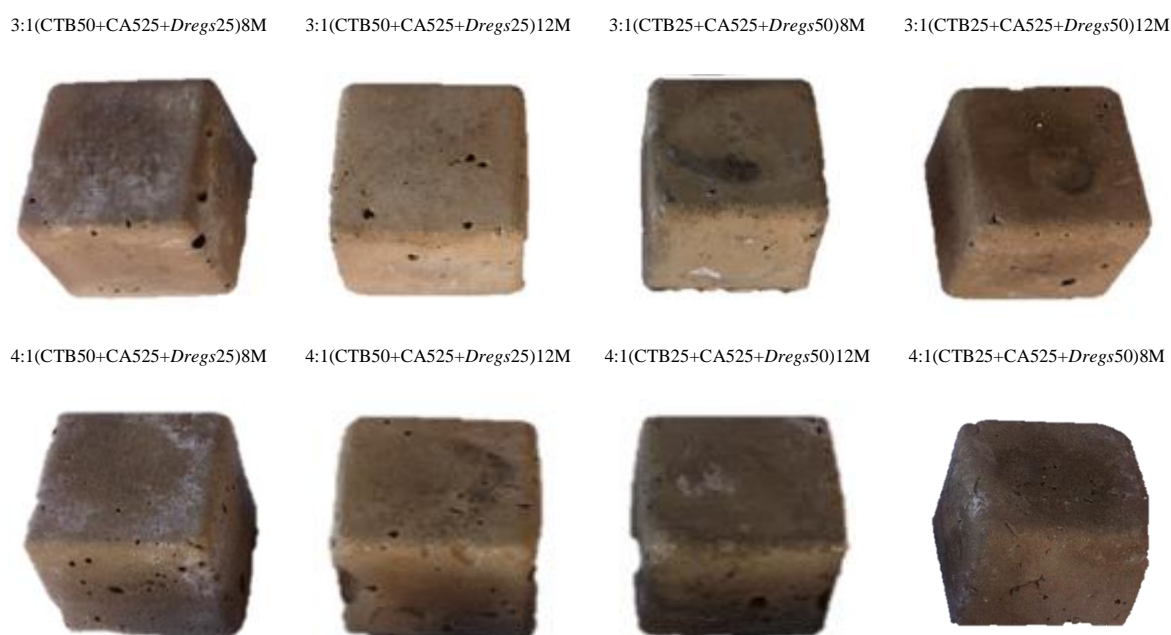


Figura 3.11: Aspeto dos geopolímeros das diferentes formulações da fase 2.

As formulações nesta fase não foram idealizadas tentando uma aproximação aos rácios encontrados na literatura. No entanto os rácios desta segunda fase foram calculados e apresentam-se na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Proporções molares das formulações da fase 2.

Composição (%)	CTB	CA5	Dregs	NaOH
SiO ₂	42,72	11,00	1,50	0,00
Al ₂ O ₃	9,41	3,64	1,22	0,00
Na ₂ O	1,50	6,23	12,67	75,16
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00
Sólidos	Ativador			
Nomenclatura	3:1 (g)	4:1 (g)	Nomenclatura	(g)
CTB	150,00	75,00	NaOH 8M	32,00
CA5	75,00	75,00	NaOH 12M	48,00
Dregs	75,00	150,00	Água (H ₂ O)	100,00
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M		3:1(CTB25+CA525+Dregs50)8M		
Compostos	Rácios Molares		Compostos	Rácios Molares
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ no total	7,02		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ no total	6,21
Na ₂ O/Al ₂ O ₃ no total	3,75		Na ₂ O/Al ₂ O ₃ no total	6,92
Na ₂ O/SiO ₂ no total	0,53		Na ₂ O/SiO ₂ no total	1,11
H ₂ O/Na ₂ O no total	8,50		H ₂ O/Na ₂ O no total	7,04
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M		3:1(CTB25+CA525+Dregs50)12M		
Compostos	Rácios Molares		Compostos	Rácios Molares
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ no total	7,02		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ no total	6,21
Na ₂ O/Al ₂ O ₃ no total	4,86		Na ₂ O/Al ₂ O ₃ no total	8,62
Na ₂ O/SiO ₂ no total	0,69		Na ₂ O/SiO ₂ no total	1,39
H ₂ O/Na ₂ O no total	6,55		H ₂ O/Na ₂ O no total	5,65
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M		4:1(CTB25+CA525+Dregs50)8M		
Compostos	Rácios Molares		Compostos	Rácios Molares
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ no total	7,02		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ no total	6,21
Na ₂ O/Al ₂ O ₃ no total	3,19		Na ₂ O/Al ₂ O ₃ no total	6,07
Na ₂ O/SiO ₂ no total	0,45		Na ₂ O/SiO ₂ no total	0,98
H ₂ O/Na ₂ O no total	7,49		H ₂ O/Na ₂ O no total	6,02
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M		4:1(CTB25+CA525+Dregs50)12M		
Compostos	Rácios Molares		Compostos	Rácios Molares
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ no total	7,02		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ no total	6,21
Na ₂ O/Al ₂ O ₃ no total	4,03		Na ₂ O/Al ₂ O ₃ no total	7,34
Na ₂ O/SiO ₂ no total	0,57		Na ₂ O/SiO ₂ no total	1,18
H ₂ O/Na ₂ O no total	5,93		H ₂ O/Na ₂ O no total	4,97

- **Fase 3:** Amostras semelhantes às da fase anterior, mas utilizando efluentes alcalinos da empresa (EA1 e EA2) como ativadores ou misturas de EA1 com hidróxido de sódio.
 - 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)+EA1
 - 3:1(CTB25+CA525+Dregs50)+EA1
 - 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)+EA1
 - 4:1(CTB25+CA550+Dregs25)+EA1
 - 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)+EA1+NaOH
 - 3:1(CTB25+CA550+Dregs50)+EA1+NaOH
 - 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)+EA1+NaOH
 - 4:1(CTB25+CA550+Dregs50)+EA1+NaOH
 - 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)+EA2
 - 3:1(CTB25+CA525+Dregs50)+EA2
 - 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)+EA2
 - 4:1(CTB25+CA525+Dregs50)+EA2

O efluente alcalino 1 foi o primeiro que a empresa forneceu. Uma vez que o pH é relativamente reduzido (≈ 9) fez-se mistura com hidróxido de sódio. Posteriormente foi grupo rececionado um novo efluente, com pH mais elevado (≈ 11).

Esta terceira fase segue uma lógica processual semelhante às anteriores, com a diferença no uso dos efluentes alcalinos (EA1 ou EA2), ou a mistura do primeiro com hidróxido de sódio. Neste caso, enche-se um copo volumétrico de 100 ml com o efluente, mede-se o pH e adicionam-se *pellets* de hidróxido de sódio (≈ 5 g) até corrigir o pH (até um valor mais próximo de 11). A Figura 3.12 ilustra os passos efetuados.



Figura 3.12: Imagens ilustrativas do processo de produção de geopolímeros (fase 3).

Nesta terceira fase do uso de efluentes com ativador não foram calculados os rácios molares devido à falta de caracterização mais aprofundada do efluente. Era necessário ter o peso do resíduo seco, para se obter a fração em massa de sólidos e de líquido. Tal determinação podia ter sido determinada gravimetricamente.

Na Figura 3.13 mostra o aspeto dos geopolímeros obtidos nesta fase para as diferentes formulações elaboradas.

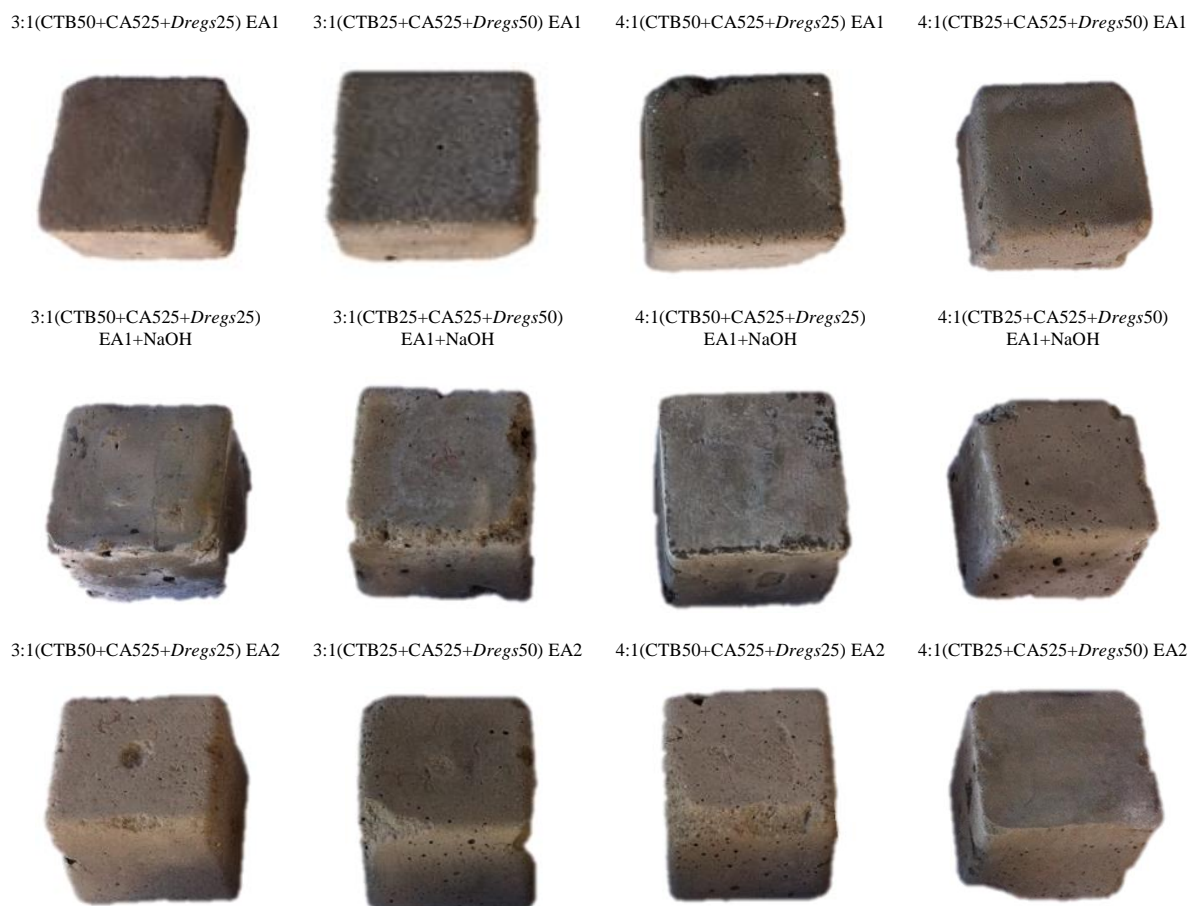


Figura 3.13: Aspeto dos geopolímeros das diferentes formulações da fase 3.

Fase 4: Repetição de algumas formulações da fase 2 modificando a granulometria das cinzas. Foram escolhidas duas formulações, uma preparada com solução alcalina de concentração 8M e outra de 12M, sendo a mistura de sólidos igual: 50CTB+25CA5, ou seja 75% de cinzas. Finalmente, prepararam-se argamassas usando areia (proveniente de rio e lavada), numa razão de ligante/agregado 1:3.

- 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M Areia
- 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M Areia
- 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M Areia
- 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M Areia
- 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M Peneirado
- 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M Peneirado

Nesta quarta fase o processamento é semelhante ao já descrito, tendo-se manipulado a granulometria das cinzas ou introduzindo areia na mistura. As cinzas foram crivadas num peneiro de abertura de malha igual a 63 μ m.

A Figura 3.14 mostra o aspeto dos geopolímeros obtidos nesta fase para as diferentes formulações elaboradas. Os rácios desta fase são semelhantes aos da fase 2, nas formulações correspondentes.

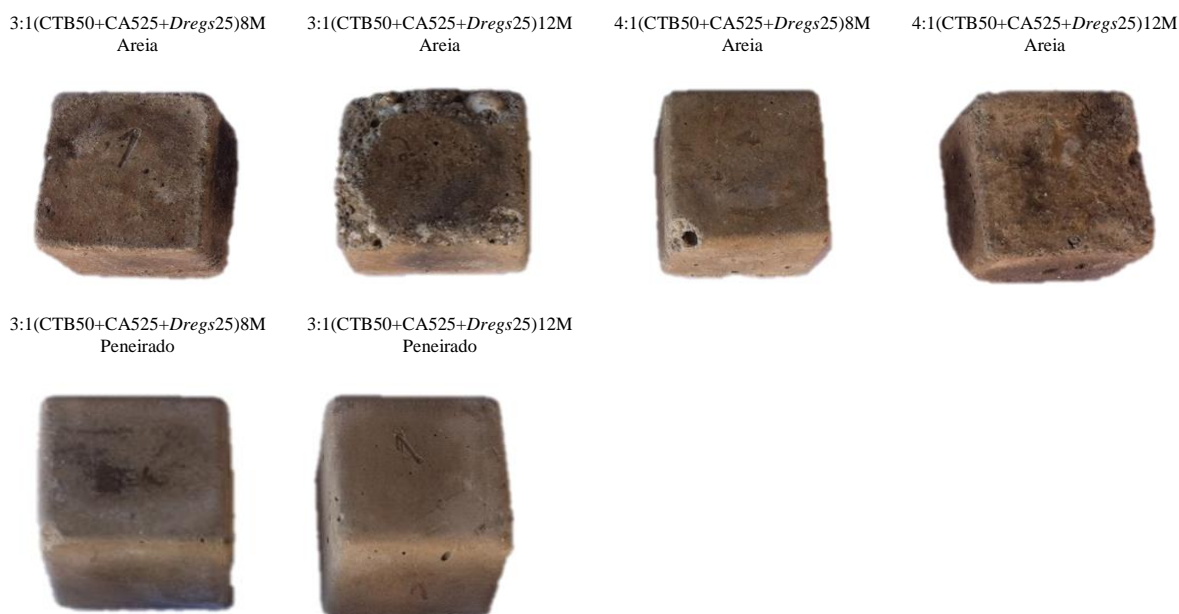


Figura 3.14: Aspeto dos geopolímeros das diferentes formulações da fase 4.

3.3. Caracterização dos geopolímeros

3.3.1 Composição mineralógica

A composição mineralógica foi determinada apenas a duas amostras de geopolímeros, da formulação padrão (fase 1) e de uma formulação com resíduos (fase 2), após 21 dias de cura e sofreram um processo de moagem. Foi ainda feita uma análise de DRX aos sais presentes numa amostra imersa em água.

3.3.2 Densidade, absorção de água e porosidade aparente

A medição da densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente foi determinada de acordo com o procedimento descrito na Especificação LNEC E 394:1993 (dois provetes de cada formulação). Os provetes foram saturados (imersão em água) e após 24 horas registou-se a massa saturada e posteriormente a massa saturada imersa. Os provetes foram posteriormente secos em estufa à temperatura de 40°C, durante 24h e registou-se por fim a massa seca.

A absorção de água (%AA) é calculada pela equação:

$$\%AA = (P_2 - P_3) / P_1 (\times 100) (\%)$$

Equação 11

Sendo

P₁ – massa do provete seco (g);

P₂ – massa do provete saturado com a superfície seca (g);

P₃ – massa do provete saturado imerso em água (g);

A densidade é calculada pela seguinte expressão:

$$\rho = P_1 / (P_2 - P_3) (\times 100) (\%)$$

Equação 12

E a porosidade aparente (PA) calcula-se pela equação:

$$PA = (P_2 - P_1) / (P_2 - P_3)$$

Equação 13

A Figura 3.15 mostra em primeiro lugar a medição da massa do provete saturado, a medição da massa do provete imerso e a secagem dos provetes para fazer a última pesagem já com o material seco.

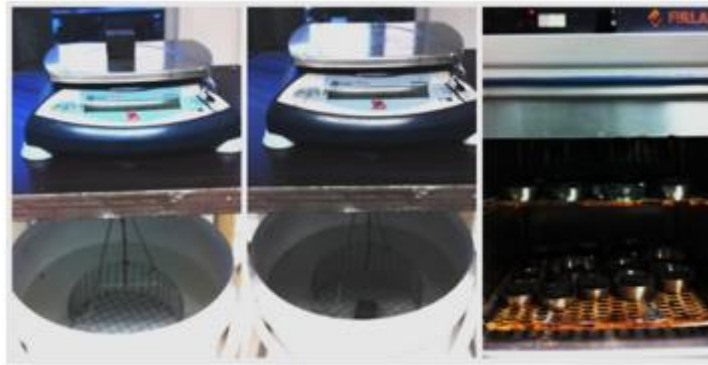


Figura 3.15: Aparato da medição das propriedades físicas.

3.3.3 Tempo de presa

O processo de presa determina o endurecimento da pasta de geopolímero. Podem distinguir-se dois períodos no processo de presa: o início, referente ao tempo decorrido entre a amassadura e a perda parcial de plasticidade, e o final, que é o tempo necessário para a pasta adquirir firmeza suficiente para resistir a determinada pressão [33].

Uma vez que a pasta sofre diversas gradações até atingir o estado sólido, o instante em que se dá a alteração no estado da pasta é difícil de determinar. Apesar das tentativas para definir o princípio da presa por diferentes métodos, como sejam a variação da condutividade elétrica, da viscosidade ou do desenvolvimento de calor, nenhum destes métodos apresenta uma descontinuidade ou uma variação brusca no valor da propriedade avaliada, o que torna a determinação do tempo de presa difícil de obter um único processo.

Assim, o método normalmente aplicado continua a ser o método imaginado por Louis Vicat há mais de um século, que consiste na medição da resistência da pasta à penetração de uma agulha com 1 mm² de secção, sob a ação de um peso de 300 g [33].

Foi seguida a Norma NP EN 196-3:2005, aplicada na caracterização de cimentos. Foram preparadas 300 g das diferentes composições. A amassadura foi feita com recurso a um misturador de laboratório. A altura em que a água e os constituintes se juntam foi anotada como tempo zero, a partir do qual foram efetuadas as medições. Os ensaios foram realizados no equipamento *Automatic Recording Vicat Apparatus*, apresentado na Figura 3.16.

Encheu-se o molde com o material e programou-se o aparelho para a penetração da agulha em intervalos de 15 minutos. O início do tempo de presa é o tempo decorrido entre o instante zero e o instante ao qual a agulha dista 4 ± 1 mm da base do molde. O tempo de final de presa corresponde ao momento em que a agulha não consegue penetrar na massa.



Figura 3.16: Aparelho de Vicat utilizado nos ensaios de determinação do tempo de presa (visão geral do equipamento).

3.3.4 Lixiviação de cloretos a partir das amostras curadas

A determinação do teor de cloretos não está prescrita normativamente em geopolímeros pelo que se seguiu um método comparativo.

Prepararam-se soluções padrão (teor de cloretos ajustado) para efetuar a calibração do aparelho. Em todas elas adicionou-se 2 mL de ISA, uma solução de 5 M NaNO_3 , que funciona como estabilizador de força iónica.

As leituras iniciaram-se com o padrão de concentração mais baixa, agitando (agitação magnética) e mergulhando o eléctrodo na solução. Regista-se o valor em mV após estabilização. O eléctrodo é enchido sistematicamente com um eletrólito (eléctrodo do ião cloreto, Cat.No.Cl01501). Sabendo as concentrações do ião Cl^- e as respectivas leituras do potencial de eléctrodo constrói-se a reta de calibração (Figura 3.17):

$$y=mx+b$$

Equação 14

- y – Potencial de eléctrodo [mV];
- x – Log (concentração de Cl^-) [ppm];
- b – Valor da ordenada na origem da reta de calibração;
- m – Valor do declive da reta de calibração.

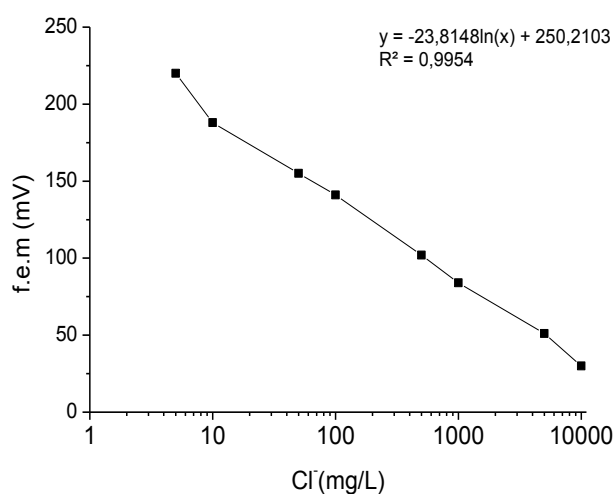


Figura 3.17: Relação entre f.e.m e a concentração de cloretos na solução.

Na avaliação do teor de cloretos lixiviados das amostras, colocaram-se dois provetes de cada formulação dentro de um recipiente com 75 mL de água. Após 24h sob agitação esporádica e feita manualmente, retiraram-se os provetes adicionou-se 2 mL de ISA, agitou-se e mergulhou-se o elétrico na solução (Figura 3.18). Registou-se o valor em mV.

Calculou-se a área das superfícies expostas das amostras, representando-se o teor de cloretos por unidade de área (mg/cm^2). Assumiram-se inalteráveis as dimensões iniciais das amostras ($2 \times (26 \text{ mm} \times 26 \text{ mm})$ e $4 \times (26 \text{ mm} \times 21 \text{ mm})$), desprezando-se possíveis retrações durante a cura.

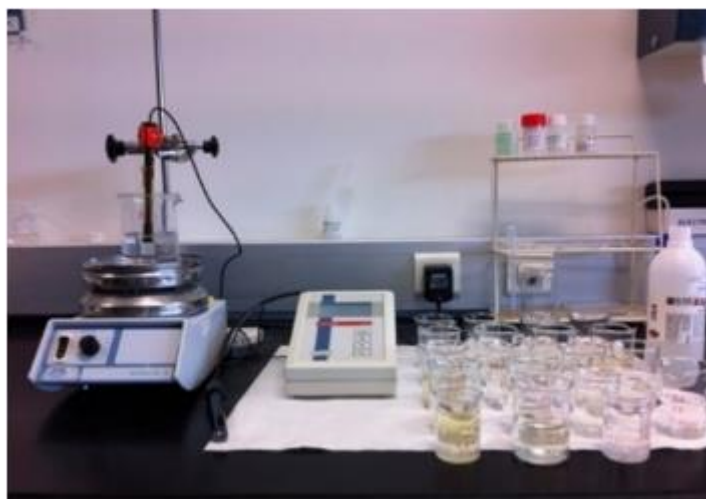


Figura 3.18: Dispositivo da medição de cloretos.

3.3.5 Condutividade térmica

Os ensaios de condutividade térmica foram realizados num aparelho Holometrix C-Matic Model TCA-200, nas instalações do Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro, em Coimbra. A Figura 3.19 apresenta um esquema ilustrativo do aparelho de medição.

Os ensaios realizaram-se segundo o método descrito nas normas ASTM C-518-91 e E-1530-93, usando amostra circular apertada entre dois pratos que são colocados a temperaturas diferentes, para originar fluxo de calor no material. Para a realização deste ensaio foi necessário preparar um provetes circulares de 50 mm de diâmetro e 20 mm de espessura.

A montagem é isolada termicamente e mantida a uma temperatura intermédia para minimizar a dissipação de calor através da espessura da amostra. A reprodutibilidade da avaliação da resistência térmica nas áreas de contacto entre os pratos e a amostra é assegurada pela aplicação e manutenção de uma pressão controlada. Em estado estacionário, as temperaturas das superfícies que contactam com a amostra são medidas através de termopares e o calor é medido pelo transdutor/medidor de fluxo de calor (HFT).

O sistema é calibrado utilizando amostras de condutividade térmica conhecida, em ensaios realizados nas mesmas condições.

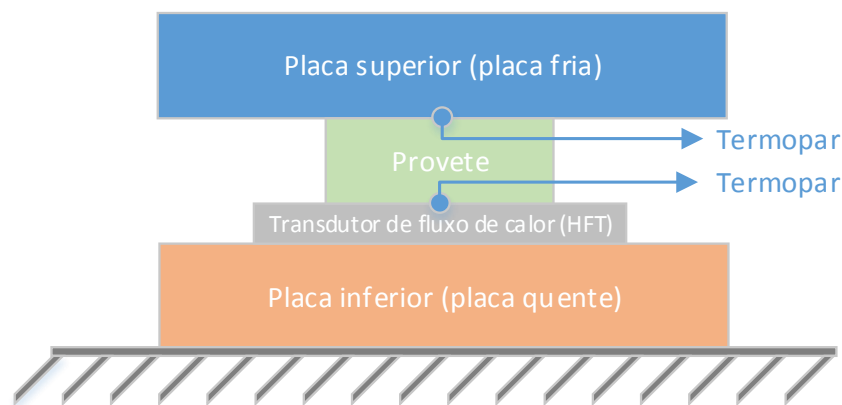


Figura 3.19: Esquema simplificado do processo de medição de condutividade térmica.

A Tabela 3.9 apresenta as especificações do aparelho do ensaio de medição de condutividade térmica.

Tabela 3.9: Especificações para o ensaio de medição de condutividade térmica.

Tamanho da amostra	Diâmetro 50 mm; Espessura 0,1 a 20 mm
Gama de condutividade térmica recomendada	0,1 a 10 W m ⁻¹ K ⁻¹
Carga de compressão	150 kPa
Gama de temperaturas da amostra	20 a 200 °C
Gama de resistência térmica	0,001 a 0,040 m ² K W ⁻¹
Exatidão e reprodutibilidade	2 a 5 % & R > 0,005 m ² K W ⁻¹
	5 a 10 % & R < 0,005 m ² K W ⁻¹

3.3.6 Absorção de chumbo

Para a determinação da absorção de chumbo foram utilizada uma amostra de uma formulação e mantida em contacto com uma solução de nitrato de chumbo de concentração=1000 ppm. A esta adicionou-se 10 mL de ácido nítrico para evitar a precipitação. Utilizam-se 25 mL da solução de 1000 ppm e após 30 minutos em agitação, o provete geopolimérico (de massa aproximada 0,25 g) foi retirado e a solução foi centrifugada (Beckman modelo L8-80M). O sobrenadante foi analisado por espectrofotometria de absorção atómica (GBC Scientific Equipment, Avanta) para análise quantitativa de Pb. Analisa-se ainda a solução inicial para servir de comparação e comprovação da concentração. O equipamento possui uma configuração ótica de duplo feixe com controlo de chama. O acetileno é o gás utilizado a pressão nunca superior a $10,34 \times 10^4$ Pa (15 psi). Efetua-se ainda a medição do pH das duas soluções. Os aparelhos utilizados encontram-se nas instalações do DEMaC e em geociências. A Figura 3.20 ilustra as diferentes fases do processo.



Figura 3.20: Ilustração das fases do processo realizado para a medição da absorção de chumbo.

É realizada uma reta de calibração que traduz a absorvância de amostras de concentração conhecidas e com o valor lido de absorvância calcula-se a concentração das amostra que se pretende verificar a concentração.

3.3.7 Ensaios mecânicos (resistência à compressão)

O critério adotado para aferir o potencial das composições testadas foi a resistência à compressão das amostras. Os testes foram realizados após 1 dia, 7 dias, 14 dias e 28 dias de cura (em estufa a 40°C). Os ensaios foram realizados numa máquina de testes universais *Shimadzu – Autograph AG-25 TA* (Figura 3.21), com uma velocidade de aplicação de carga de 0,5 mm/min. O aparelho encontra-se nas instalações do DEMaC.

Para o cálculo da tensão de cedência é considerado o quociente da força no valor de cedência pela área do provete (26 mm × 26 mm). Nos provetes onde se regista acentuada deformação plástica, considerou-se a tensão máxima (correspondente à força máxima registada).

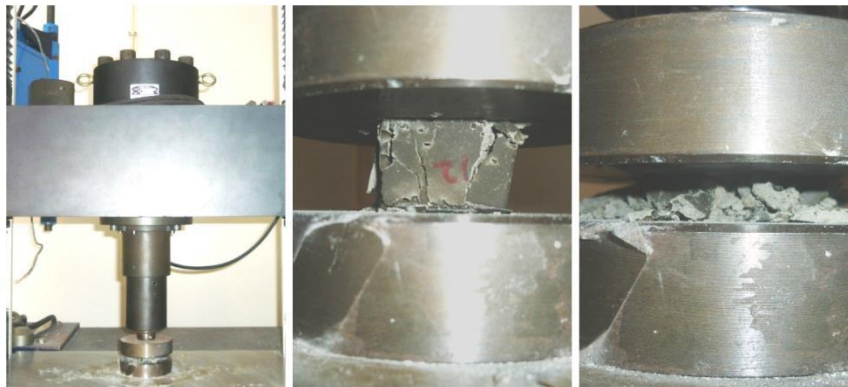


Figura 3.21: Equipamento usado nos ensaios de compressão: visão geral do equipamento até ao pormenor da amostra comprimida.

Capítulo IV

Resultados e discussão

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos resíduos, dos efluentes alcalinos e dos componentes comerciais

4.1.1 Teor de humidade

As medições do teor de humidade das cinzas volantes e dos *dregs* apresentam-se na Tabela 4.1. As cinzas volantes (CA5 e CTB) são os resíduos que apresentam superior fração de sólidos e o conteúdo em água pode resultar da absorção de humidade ambiental, já que na fábrica estão dispostas ao ar livre. Já os *dregs* possuem teor de água considerável, apesar de terem passado por um filtro prensa.

Tabela 4.1: Humidade dos resíduos.

Resíduos	% Sólidos	% Humidade
CA5	93,08	6,92
CTB	97,79	2,21
<i>Dregs</i>	61,45	38,55

4.1.2 Valor de pH

As medições do pH das cinzas volantes e dos *dregs*, assim como dos dois efluentes alcalinos, apresentam-se na Tabela 4.2. As cinzas volantes utilizadas neste trabalho têm carácter alcalino (pH de 12,1 e de 12,5), semelhante ao reportado na bibliografia (entre 9 e 13,5) [34].

A alcalinidade é conferida principalmente pelo cálcio, sódio e magnésio. A flora tem diferentes quantidades de nutrientes consoante o local onde se desenvolve, sendo o pH das cinzas afetado pelos nutrientes do solo e pela quantidade de solo que a biomassa contém.

O efluente alcalino 2 retirado da chamada “produção de pasta crua”, na zona de digestão dos nós e incozidos, apresenta pH mais elevado, embora possua também superior quantidade de matéria orgânica.

O efluente alcalino 1 é retirado após o processo de branqueamento e depois do tratamento de neutralização, pelo que possui pH inferior, por ventura desajustado ao objetivo proposto neste trabalho de funcionar com ativador da reação de geopolimerização.

Tabela 4.2: Valores de pH dos resíduos e dos efluentes.

Resíduos	pH
CA5	12,5
CTB	12,1
Dregs	11,3
Efluente alcalino	pH
EA1	9
EA2	11

4.1.3 Composição mineralógica e química

Na Figura 4.1 mostram-se os difratogramas de raios X das cinzas volantes (CA5 e CTB) e dos *dregs* (secos em estufa a 110°C e moídos) bem como do metacaulino.

As cinzas são constituídas por calcite, quartzo e por feldspato alcalino potássico (microclina), formado durante a queima da biomassa. Nestes resíduos os teores em sílica e alumina (ver FRX da Tabela 4.3) são naturalmente superiores aos valores encontrados nos *dregs*, sendo particularmente expressivos na CTB.

Nas cinzas CA5, os picos de difração da calcite são mais intensos, em concordância com a elevada concentração de óxido de cálcio na sua composição (Tabela 4.3) e com o elevado valor de perda ao rubro causado pela decomposição deste carbonato (ver ADT/TG da Figura 4.2). Merece realce a diferença nos valores de perda ao rubro das duas cinzas, a indicar que o processo de combustão foi mais eficiente no caso da CTB.

Nos *dregs* a concentração de sódio é considerável, o que era expectável por se tratar de um resíduo gerado nas primeiras etapas do processo de regeneração do licor. Ainda assim a calcite é a única fase cristalina detetada.

O difratograma de raios X do metacaulino revela quartzo e moscovite como fase cristalinas. A caulinite certamente presente antes da calcinação sofre desestruturação durante este processo.

O metacaulino é um aluminossilicato, ou seja, é constituído em grande parte por sílica e alumina, apresentando em pequenas quantidades magnésio e potássio (ver FRX da Tabela 4.3), daí não ser surpreendente a deteção de moscovite nesta matéria-prima.

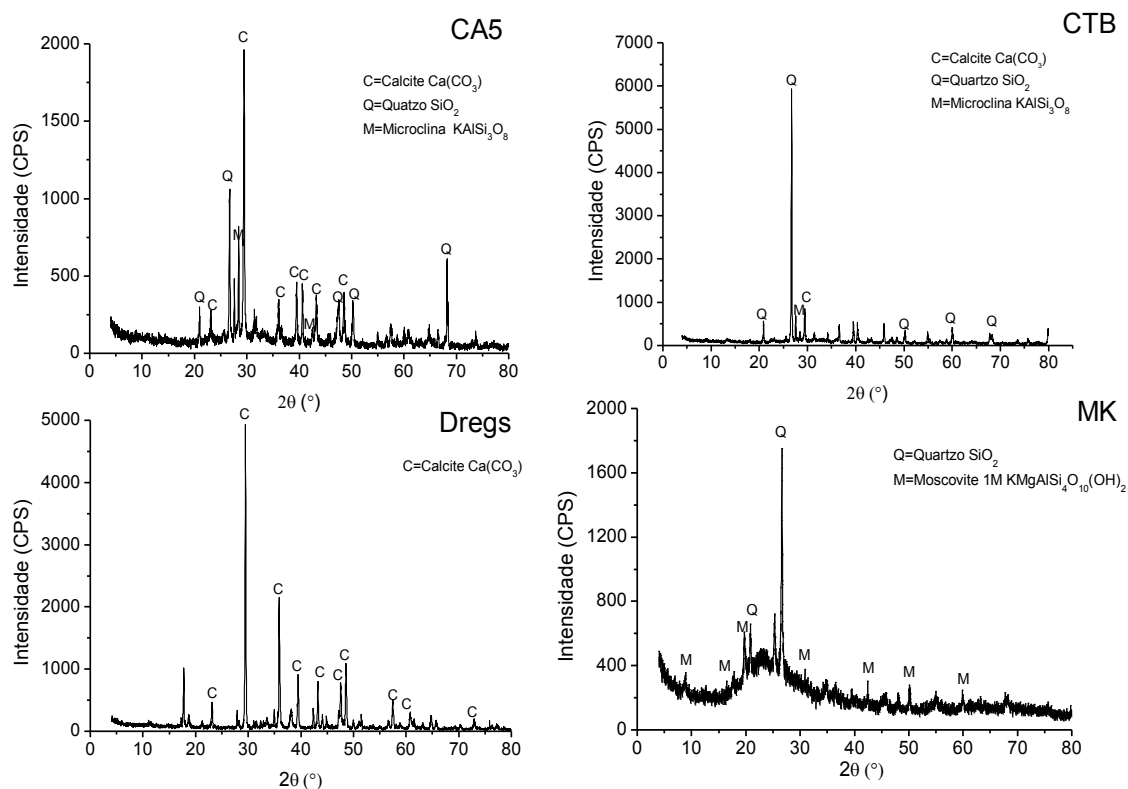


Figura 4.1: Difratoograma de raios X das cinzas de biomassa (CA5), das cinzas da caldeira auxiliar (CTB), dos dregs e do metacaulino.

A composição química dos resíduos reflete a origem e o tratamento efetuado no processo produtivo. As cinzas da queima de biomassa da indústria de celulose são maioritariamente constituídas por sílica (SiO_2), óxido de cálcio (CaO) e alumina (Al_2O_3). Verifica-se também a presença de cloro (Cl) e de álcalis (K_2O , Na_2O), em quantidades superiores nas cinzas volantes CA5 em comparação com as CTB. Estes últimos constituintes limitam aplicações em betões convencionais de cimento Portland, a não ser que se promovam tratamentos de limpeza/lavagem das cinzas [35].

As cinzas volantes artificiais geradas na queima de carvão são divididas em duas classes: cinzas volantes com baixo teor em óxido de cálcio (<10%, Classe F), e com elevado teor em óxido de cálcio (>10%, Classe C).

As cinzas volantes de classe F são geralmente geradas na queima de antracite ou carvão betuminoso e são consideradas pozolanas artificiais. As cinzas volantes de classe C são geradas na queima de lenhite ou carvão sub-betuminoso e apresentam características hidráulicas [35].

Nas cinzas de classe F o cálcio existe na forma de hidróxido, sulfato e alguns componentes amorfos, em combinação com a sílica e a alumina. As cinzas de classe C possuem elevada quantidade relativa de elementos alcalinos (sódio e potássio) e de sulfatos (SO_x) [35].

Atendendo à composição química e com base na normativa ASTM C618 classificam-se as cinzas CA5 e CTB como de tipo C, já que a soma dos óxidos $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$ e o conteúdo em óxido de cálcio é elevado ($>10\%$). O valor de perda ao rubro é limitado a 6% na normativa ASTM C618, sendo largamente superado no caso da cinza CA5. Este facto traduz deficientes condições de combustão, sendo comprovado pelo teor de matéria orgânica presente, o principal material decomponível durante a queima (ver ATD/TG Figura 4.2). O valor de SO_3 é limitado a 5% na normativa ASTM C618 sendo respeitado tanto na CA5 como na CTB.

A análise química dos elementos minoritários revela teores em metais pesados dentro dos limites estabelecidos pela legislação ambiental, segundo o Decreto-lei n.º 152/2002 de 23 de Maio, que classifica os resíduos como inertes e aptos para sua deposição em aterro [36].

Tabela 4.3: Composição química das cinzas volantes (CA5 e CTB), dos *dregs* e do metacaulino (MK). Na parte inferior (em ppm) indicam-se os elementos minoritários.

% Resíduo seco	CA5	CTB	<i>Dregs</i>	MK
LOI	19,8	3,85	38,1	1,90
CaO	25,3	23,3	29,8	0,10
Cl	13,8	1,70	0,02	
SiO ₂	11,0	42,7	1,50	54,4
K ₂ O	8,77	4,25	0,04	1,03
Na ₂ O	6,23	1,50	12,7	
Al ₂ O ₃	3,64	9,41	1,22	39,3
MgO	3,61	3,22	13,1	0,14
SO ₃	3,60	3,60	1,75	
Fe ₂ O ₃	1,89	3,74	0,48	1,75
P ₂ O ₅	1,28	1,43	0,20	0,06
TiO ₂	0,21	0,66	0,01	1,55
ppm				
Sc	18,7	10,9	15,7	
V	37,7	47,8	15,7	
Cr	69,9	83,5	49,6	
Mn	5618,9	2178,3	7937,7	
Co	4,6	Nd	30,8	
Ni	33,2	23,8	359,0	
Cu	59,1	40,1	128,4	
Zn	133,9	201,2	163,9	
Ga	6,2	8,6	Nd	
Ge	Nd	Nd	Nd	
As	11,1	7,4	Nd	
Se	0,9	Nd	Nd	
Br	149,8	22,6	3,6	
Rb	242,7	99,0	5,1	
Sr	864,4	284,1	770,7	
Y	5,1	11,4	3,5	
Zr	68,7	115,6	Nd	
Nb	5,1	6,8	Nd	
Mo	4,2	2,1	1,6	
Ag	Nd	Nd	Nd	
Cd	Nd	Nd	Nd	
Sn	5,8	11,9	Nd	
Sb	Nd	Nd	Nd	
Te	Nd	Nd	Nd	
I	Nd	Nd	Nd	
Cs	14,6	4,2	Nd	
Ba	413,0	438,3	236,3	
La	15,4	19,9	11,8	

Os efluentes alcalinos são essencialmente constituídos por sódio e potássio (Tabela 4.4), sendo a concentração superior em EA1 o que não era esperado pela medição de pH (ver Tabela 4.2).

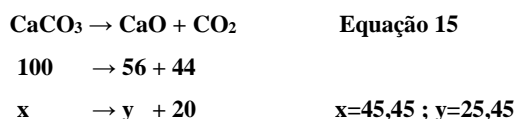
No entanto este facto pode justificar-se pela presença de elementos alcalinoterrosos não contabilizados na análise por ICP, principalmente cálcio, que aumenta a basicidade do sistema [37].

Tabela 4.4: Composição química dos efluentes alcalinos 1 e 2.

Elementos	EA1 mg/L	EA2 mg/L
Na	1100	517
K	127	45,7
Si	1,4	2,1
Al	0,61	0,37

4.1.4 Análises térmicas

A análise térmica das cinzas CA5 (Figura 4.2) mostra uma reação exotérmica entre 380°C-500°C que corresponde à decomposição de matéria orgânica. Esta reação é acompanhada de uma perda de massa que se regista até aos 500°C. Um pouco antes de 800°C ocorre uma reação endotérmica que corresponde à decomposição de carbonato de cálcio, identificado por DRX. Esta reação origina uma perda de massa de cerca de 20% considerando a sua extensão até aos 1000°C. A estimativa do teor de CaO formado na descarbonatação é de 25,45%, não sendo muito discrepante do valor medido por FRX (Tabela 4.3) de 25,3.



O comportamento térmico da amostra de CTB revela maior estabilidade do que a CA5. A decomposição de matéria orgânica é pouco expressiva e a maior perda de massa (aproximadamente 3%) corresponde a uma banda endotérmica centrada nos 740°C, associada à decomposição de calcite. O cálculo da perda de massa por descarbonatação origina estimativas de 3,82% CaO, valor muito semelhante ao medido por FRX (3,85%) (Tabela 4.3).

Na análise térmica diferencial (ATD) dos *dregs* confirma-se a presença de calcite, já detetada por DRX (Figura 4.1). A sua decomposição origina o pico endotérmico centrado nos 800°C. A presença de calcite nos *dregs* é devida ao uso de uma camada de lamas de cal no filtro rotativo de vácuo.

As análises revelam que os *dregs* não possuem matéria orgânica em quantidade expressiva. Verifica-se que o início de perda de massa coincide com uma reação endotérmica por volta dos 100°C, devido à eliminação de água adsorvida. Os picos endotérmicos seguintes por volta de 200 e 400°C, são consequência da decomposição de sulfatos e hidróxidos alcalinos e alcalinoterrosos. A perda de massa (lida no eixo da TG) até aos 1000°C encontra-se nos 37,1%, semelhante à estimada por FRX (Tabela 4.3) de 38,1%.

O metacaulino (MK) é um composto estável, apresenta uma perda de massa global de apenas 2,5%, sobretudo ocorrida até aos 200°C e causada pela libertação de água adsorvida na amostra pulverizada fina. O pico exotérmico registado a 980 °C traduz a formação de novas fases cristalinas.

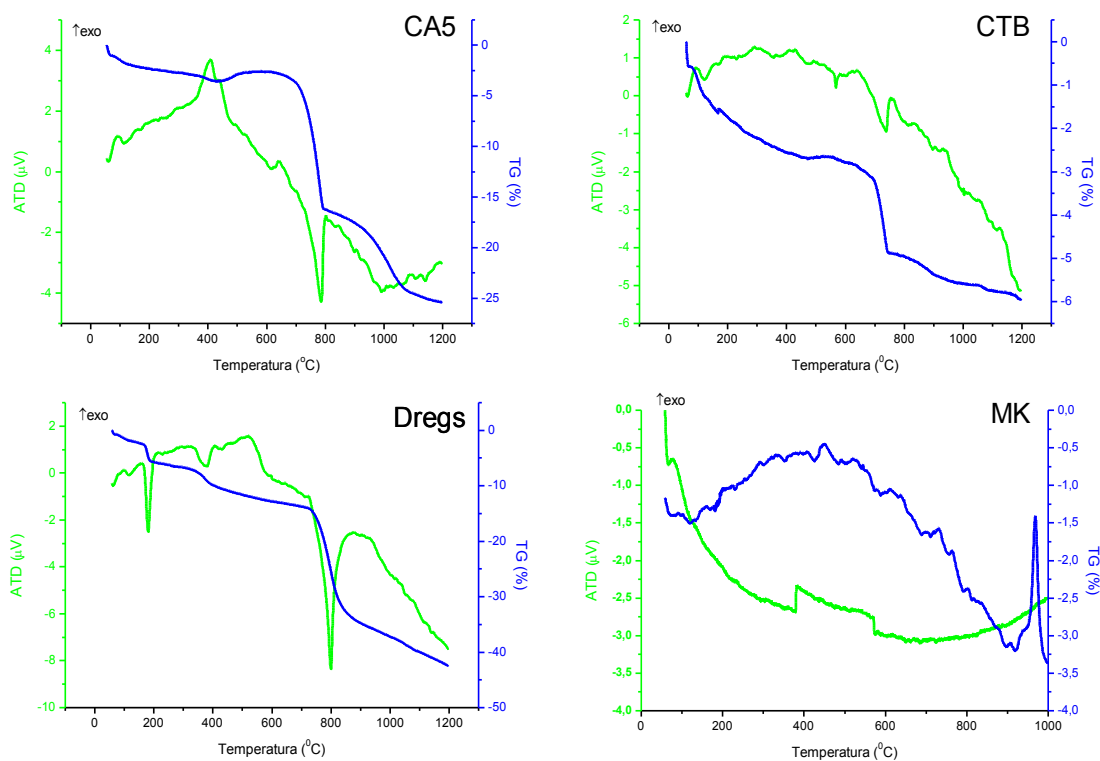


Figura 4.2: ATD/TG das cinzas volantes da caldeira auxiliar (CA5), das cinzas volantes de biomassa (CTB), dos *dregs* e do metacaulino (MK).

4.1.5 Distribuição granulométrica

As Figura 4.3 até à Figura 4.8 mostram curvas de distribuição granulométricas (% volume), diferencial e cumulativa, dos materiais estudados.

Como pode ser observado na Figura 4.3 a cinza CA5 possui partículas até 90 μm , mas com maior expressão volumétrica até aos 20 μm . As curvas cumulativas permitem estimar o diâmetro médio das partículas, igual a 11,0 μm .

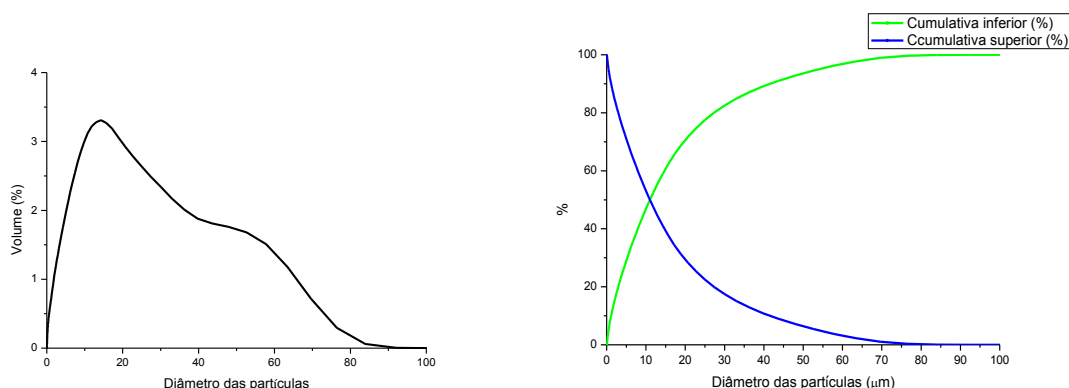


Figura 4.3: Curvas de distribuição granulométrica das cinzas CA5.

A cinza CTB possui partículas de tamanhos mais amplos (Figura 4.4), e com maior concentração volúmica entre 250 μm e 450 μm . A representação das curvas cumulativas permite estimar o diâmetro médio das partículas, igual a 117,6 μm .

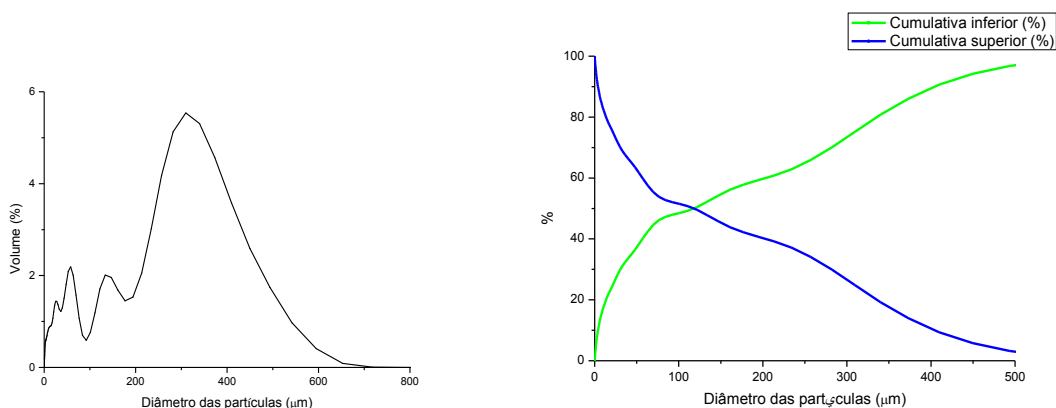


Figura 4.4: Curvas de distribuição granulométrica das cinzas CTB.

Os *dregs* são constituídos por partículas relativamente finas, de tamanho máximo igual a $70\mu\text{m}$ (Figura 4.5). A maior concentração volúmica encontra-se entre $10\mu\text{m}$ e $25\mu\text{m}$. O diâmetro médio estimado é igual a $10,4\mu\text{m}$.

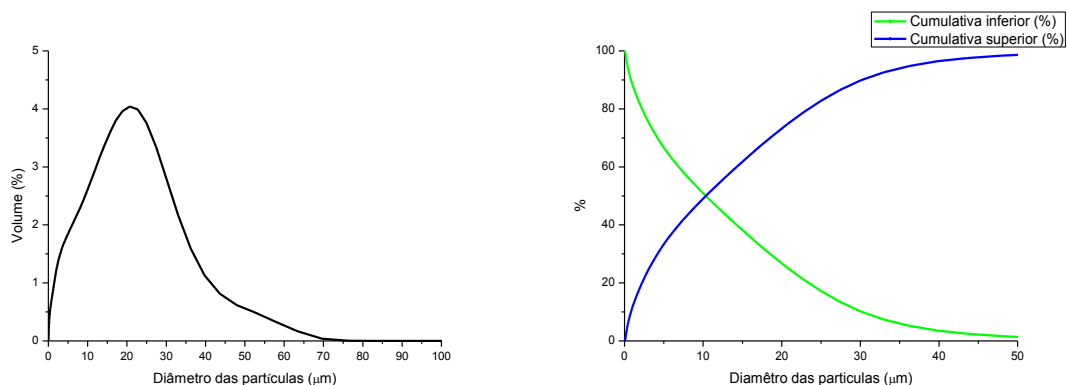


Figura 4.5: Curvas de distribuição granulométrica dos *dregs*.

A moagem deste componente, como forma de se conseguir uma mistura mais homogénea e também de incrementar a reação de geopolimerização originou uma amostra constituída por partículas significativamente mais finas (Figura 4.6). O diâmetro médio diminui para $5,30\mu\text{m}$.

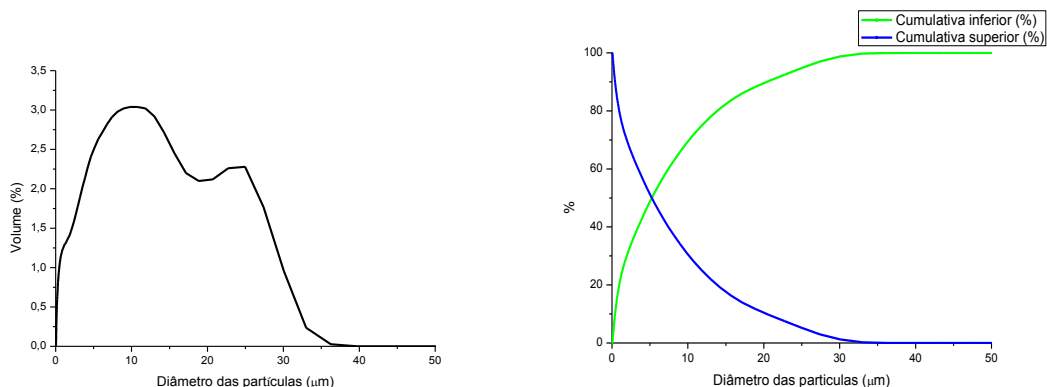


Figura 4.6: Curvas de distribuição granulométrica dos *dregs* moídos.

A Figura 4.7 mostra a distribuição granulométrica do MK. A curva de frequência revela superior concentração de partículas até $10\mu\text{m}$, mas também outro conjunto entre 20 e $30\mu\text{m}$, por certo resultado da aglomeração das mais finas. O diâmetro médio estimado é igual a $5,10\mu\text{m}$.

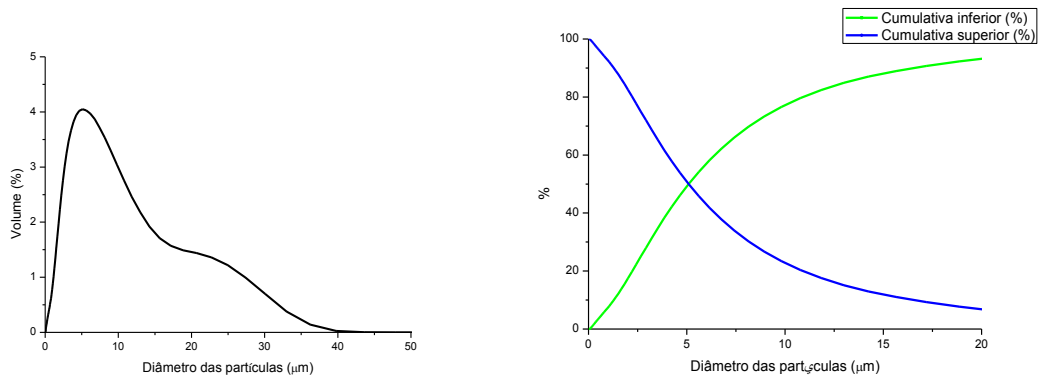


Figura 4.7: Curvas de distribuição granulométrica do MK.

Finalmente a Figura 4.8 mostra a distribuição granulométrica da areia utilizada. A curva de frequência revela superior concentração de partículas entre 0,25 mm e 1 mm. O diâmetro médio estimado é igual a 0,87 mm.

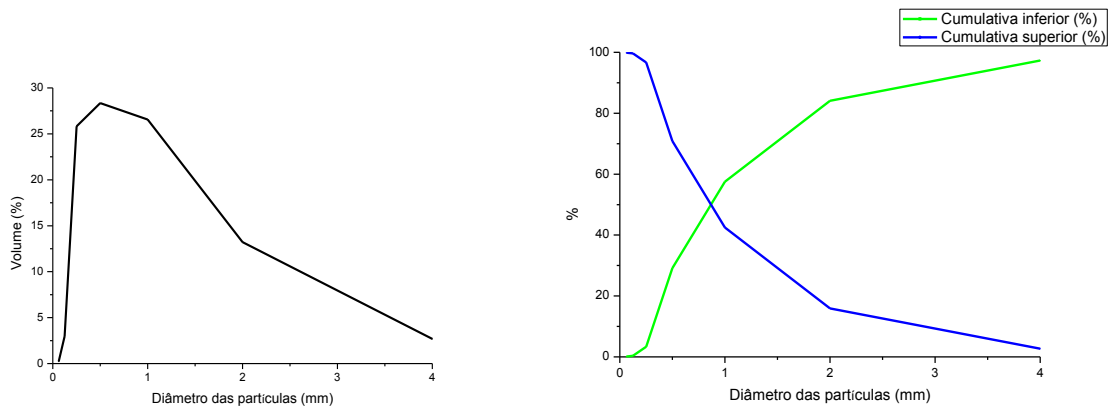


Figura 4.8: Curvas de distribuição granulométrica da areia.

4.1.6 Análises de SEM/EDS

A Figura 4.9 apresenta uma imagem de SEM e o respetivo espectro de EDS das cinzas volantes da caldeira auxiliar (CA5), enquanto a Figura 4.10 mostra as cinzas volantes CTB. Apesar das imagens terem ampliações diferentes consegue-se verificar que as cinzas CA5 são constituídas por partículas com tamanhos e formas mais homogêneas que as CTB, em consonância com as análises granulométricas. As análises de EDS identificam os elementos já revelados por fluorescência de raios X. A deteção de cloro e enxofre alerta para eventuais problemas na incorporação do material em matrizes cimentíceas comuns.

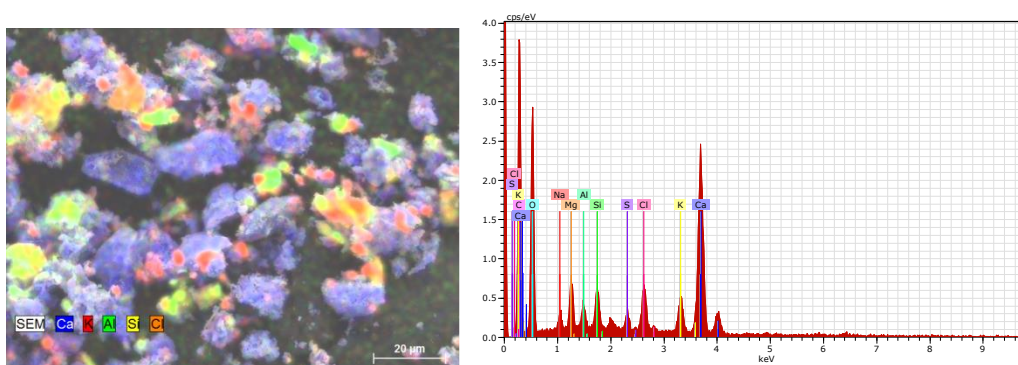


Figura 4.9: Imagem de SEM e qualificação por EDS das cinzas CA5.

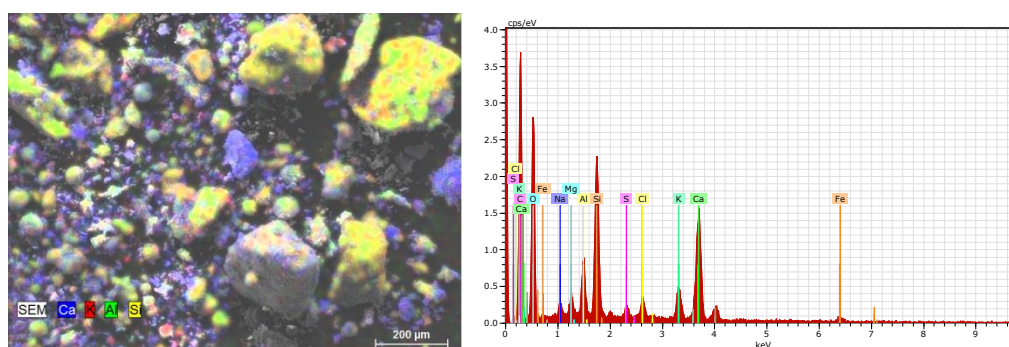


Figura 4.10: Imagem de SEM e qualificação por EDS das cinzas CTB.

A Figura 4.11 apresenta uma imagem de SEM de amostras de *dregs*, assim como o respetivo EDS. Os *dregs* são constituídos por partículas com tamanhos e formas mais homogêneos que as cinzas volantes, em especial a CTB. A análise de EDS é também concordante com os resultados obtidos por fluorescência de raios X.

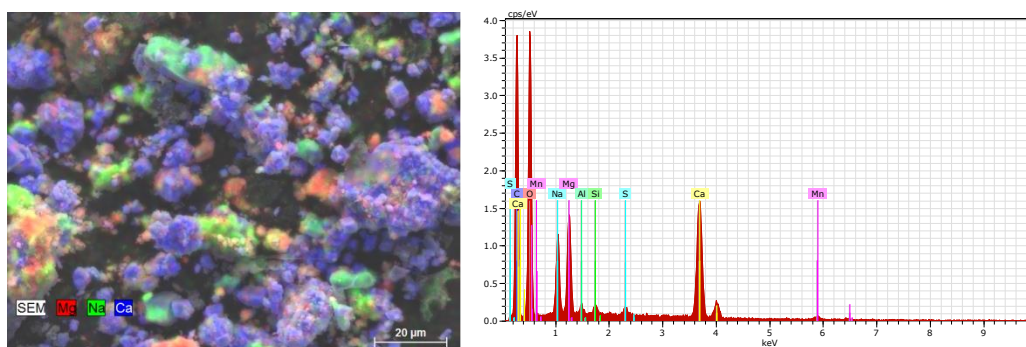


Figura 4.11: Imagem de SEM e qualificação por EDS do pó de *dregs*.

O metacaulino é constituído por partículas mais finas que os resíduos, sendo Si, Al, e O os principais elementos detetados (Figura 4.12). Para além destes, a análise de FRX tinha revelado a presença de K, Fe e Ti em quantidades pouco expressivas, que podem ser os picos muito menores que não estão identificados na qualificação EDS.

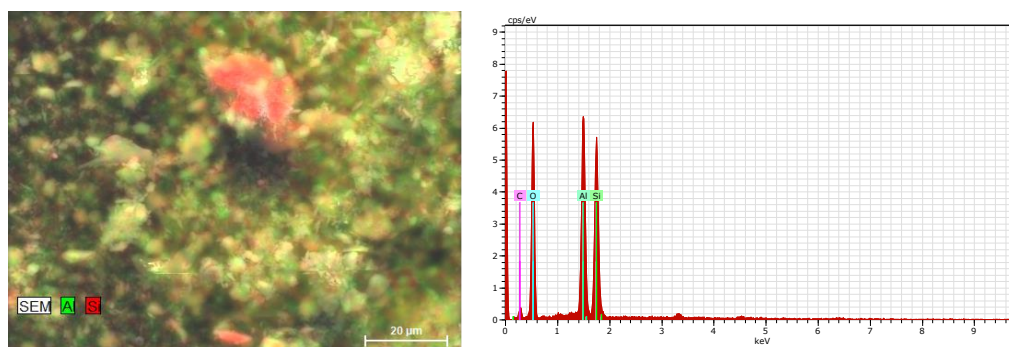


Figura 4.12: Imagem de SEM e qualificação por EDS do pó de metacaulino.

4.2. Caracterização dos geopolímeros

4.2.1 Composição mineralógica

A Figura 4.13 mostra os difratogramas de raios X dos geopolímeros (cura de 21 dias e após moagem) da formulação 3:1(CTB50+C525+*Dregs*25)8M e da formulação padrão de metacaulino.

A formulação 3:1(CTB50+C525+*Dregs*25)8M apresenta acentuado carácter cristalino sobretudo de algumas fases presentes nos componentes sólidos. Este facto indica a sua reduzida apetência para ser ativado. A nova fase formada/detetada é um hidroxicarbonato alcalino que configura a presença de sais com alguma solubilidade.

A formulação MK apresenta o já espectável carácter amorfo, sendo identificado quartzo, a fase cristalina presente no pó de metacaulino.

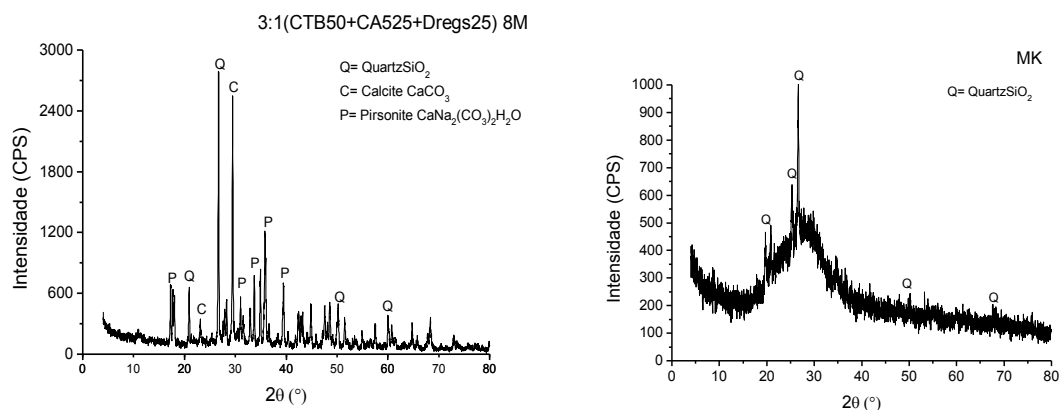


Figura 4.13: Difratograma de raios X da formulação 3:1(CTB50+CA525+*Dregs*25)8M e da formulação padrão (MK).

A Figura 4.14 mostra o difratograma das eflorescências que surgiram no geopolímero da formulação 3:1(CTB50+C525+Dregs25)8M, após imerso em água durante 21 dias e posterior evaporação da água.

Detetam-se sais complexos de hidróxido de sódio, que podem sofrer carbonatação após longos tempos de exposição ao ar. Mais problemático para a durabilidade das amostras parece ser a presença de NaCl. É necessário realizar estudos adicionais de afinação do processo reacional. No entanto é de realçar que os geopolímeros que não foram submersos em água não apresentam formação de eflorescências.

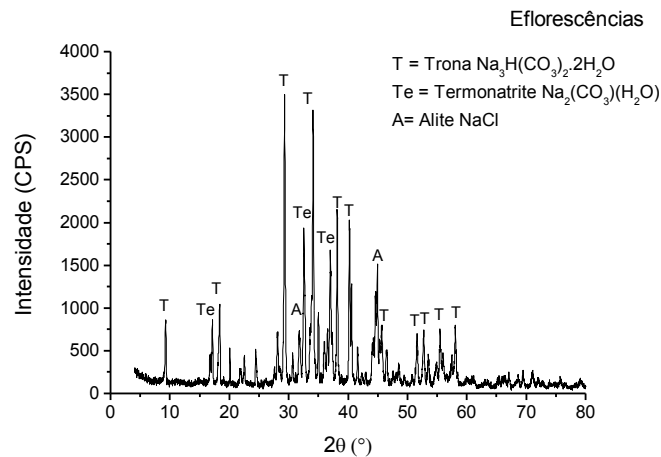


Figura 4.14: Difratograma de raios X das eflorescências da formulação 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M

4.2.3 Densidade, absorção de água e porosidade aparente

A densidade, absorção de água e a porosidade aparente foram estudadas para as quatro fases distintas de avanço deste trabalho, perfazendo 27 formulações. De cada formulação utilizaram-se 2 amostras.

A formulação padrão (fase 1), presente na Tabela 4.5, apresenta uma densidade mais baixa que as formulações das fases seguintes utilizando resíduos. A formulação de metacaulino apresenta superior porosidade e consequentemente superior absorção de água. Como adiante se verá é também a amostra menos condutora termicamente.

Na fase 2, consegue-se verificar uma linha de tendência tanto nas formulações com relação sólidos/líquidos 3:1 como 4:1, verificando-se que com 50% de CTB (25% de *dregs*) as amostras são mais densas do que com 25% de CTB (50% de *dregs*). Tal observação pode ser justificada devido à distribuição granulométrica das cinzas CTB, mais ampla que a apresentada no caso dos *dregs* moídos (ver distribuição granulométrica Figura 4.4), havendo uma maior heterogeneidade de tamanhos de partículas, o que assegura maior compacidade/empacotamento. Percebe-se que os aspetos químicos nomeadamente a extensão da reação, não são tão influentes, pois se assim fosse, os *dregs*, mais ricos em sódio, ajudariam no processo de densificação.

Comparando formulações semelhantes (na relação sólidos/ativador e nas % de resíduos utilizadas) mas processadas com concentrações de ativador distintas, constata-se que aumentando a concentração do ativador (de 8M para 12M) a densidade aumenta. Concluindo as amostras ativador mais concentrado em sódio apresentam uma pequena diminuição na porosidade e nos valores de absorção de água.

Na fase 3, verifica-se também que com 50% de CTB (25% de *dregs*) se obtêm amostras mais densas do que as elaboradas com 25% de CTB (50% de *dregs*). Comparando formulações semelhantes (na relação sólidos/ativador e nas % de resíduos utilizados) mas processadas com efluente alcalino da empresa não se verifica que o uso de EA2 (mais alcalino) em vez de EA1 gere amostras mais densas.

Este facto parece confirmar serem pouco relevantes, nas condições atuais, os aspetos de natureza química sobre as propriedades das amostras curadas. Isto acontece talvez porque o grau de reatividade é sempre reduzido em todas as formulações testadas, tal como denotam os valores de resistência mecânica, a discutir adiante.

Na fase 4, verifica-se que as amostras das formulações com areia, comparando com as respetivas formulações da fase 2, possuem superior densidade e, conseqüentemente menor absorção de água. A areia apresenta uma granulometria superior que as cinzas/*dregs* moídos, aumentando a heterogeneidade de tamanhos de partículas e favorecendo a compacidade.

As amostras preparadas com cinzas previamente crivadas são menos densas. Verifica-se também que com o aumentando a concentração de ativador a densidade aumenta, em concordância com o ocorrido também na fase 2.

Tabela 4.5: Características físicas das amostras preparadas na Fase 1 (amostra padrão).

Mk		
Densidade		
Valores	1,31	1,31
Média	1,31	
DP	0,00	
Absorção de água		
Valores	76,21	76,19
Média	76,20	
DP	0,02	
Porosidade		
Valores	44,59	36,88
Média	40,73	
DP	5,45	

Tabela 4.6: Características físicas das amostras preparadas na Fase 2.

	3:1(CTB50+CA525+D25)		3:1(CTB50+CA525+D25)		3:1(CTB25+CA525+D50)		3:1(CTB25+CA525+D50)		4:1(CTB50+CA525+D25)		4:1(CTB50+CA525+D25)		4:1(CTB25+CA525+D50)		4:1(CTB25+CA525+D50)	
	8M		12M		8M		12M		8M		12M		8M		12M	
Densidade																
Valores	1,42	1,46	1,58	1,53	1,40	1,39	1,41	1,54	1,59	1,53	1,63	1,55	1,51	1,50	1,57	1,60
Média	1,44		1,56		1,39		1,48		1,56		1,59		1,50		1,59	
DP	0,02		0,04		0,01		0,09		0,05		0,06		0,00		0,02	
Absorção de água																
Valores	70,23	68,56	63,19	65,45	71,54	72,13	70,68	65,12	62,72	65,45	61,25	64,34	66,43	66,67	63,54	62,46
Média	69,39		64,32		71,84		67,90		64,09		62,79		66,55		63,00	
DP	1,18		1,60		0,41		3,93		1,94		2,19		0,17		0,77	
Porosidade																
Valores	30,43	28,73	10,44	16,67	35,80	36,36	34,57	21,31	28,33	28,89	23,73	26,86	29,89	30,43	27,87	25,14
Média	29,58		13,55		36,08		27,94		28,61		25,29		30,16		26,50	
DP	1,21		4,40		0,40		9,38		0,39		2,21		0,38		1,93	

Tabela 4.7: Características físicas das amostras preparadas na Fase 3.

	3:1(CTB50+CA525+D25)		3:1(CTB25+CA525+D50)		4:1(CTB50+CA525+D25)		4:1(CTB25+CA525+D50)		3:1(CTB50+CA525+D25)		3:1(CTB25+CA525+D50)		4:1(CTB50+CA525+D25)		4:1(CTB25+CA525+D50)	
	EA1		EA1		EA1		EA1		EA2		EA2		EA2		EA2	
Densidade																
Valores	1,57	1,68	1,43	1,46	1,65	1,67	1,49	1,52	1,41	1,42	1,40	1,38	1,50	1,49	1,43	1,45
Média	1,62		1,45		1,66		1,50		1,42		1,39		1,50		1,44	
DP	0,07		0,02		0,01		0,03		0,01		0,01		0,00		0,01	
Absorção de água																
Valores	63,52	59,70	69,74	68,67	60,46	59,85	67,34	65,74	70,85	70,18	71,43	72,38	66,67	66,95	69,92	68,97
Média	61,61		69,20		60,15		66,54		70,52		71,90		66,81		69,44	
DP	2,70		0,75		0,43		1,13		0,47		0,67		0,20		0,67	
Porosidade																
Valores	32,26	29,38	36,48	35,63	30,19	29,75	33,53	32,12	35,44	35,29	36,13	35,53	33,54	33,75	35,76	35,63
Média	30,82		36,05		29,97		32,83		35,37		35,83		33,64		35,69	
DP	2,04		0,60		0,31		1,00		0,11		0,43		0,15		0,09	

3:1(CTB50+CA525+D25)			3:1(CTB25+CA525+D50)		4:1(CTB50+CA525+D25)		4:1(CTB25+CA525+D50)	
EA1+NaOH			EA1+NaOH		EA1+NaOH		EA1+NaOH	
Densidade								
Valores	1,36	1,40	1,36	1,38	1,48	1,53	1,55	1,51
Média	1,38		1,37		1,51		1,53	
DP	0,03		0,01		0,03		0,03	
Absorção de água								
Valores	73,36	71,49	73,39	72,69	67,38	65,46	64,43	66,42
Média	72,43		73,04		66,42		65,42	
DP	1,32		0,50		1,36		1,40	
Porosidade								
Valores	39,29	37,97	37,50	37,58	35,67	33,74	31,86	31,82
Média	38,63		37,54		34,71		31,84	
DP	0,93		0,06		1,36		0,03	

Tabela 4.8: Características físicas das amostras preparadas na Fase 4.

3:1(CTB50+CA525+Dregs25)			3:1(CTB50+CA525+Dregs25)		3:1(CTB50+CA525+Dregs25)		3:1(CTB50+CA525+Dregs25)		4:1(CTB50+CA525+Dregs25)		4:1(CTB50+CA525+Dregs25)	
8M Peneirado			12M Peneirado		8M Areia		12M Areia		8M Areia		12M Areia	
Densidade												
Valores	1,39	1,38	1,53	1,52	1,32	1,82	1,78	1,73	1,70	1,71	1,75	1,78
Média	1,39		1,53		1,57		1,75		1,71		1,77	
DP	0,01		0,01		0,35		0,03		0,01		0,02	
Absorção de água												
Valores	71,76	72,27	65,31	65,71	75,89	55,02	56,25	57,82	58,82	58,47	57,14	56,03
Média	72,02		65,51		65,45		57,03		58,65		56,58	
DP	0,35		0,28		14,76		1,11		0,25		0,79	
Porosidade												
Valores	37,16	37,84	22,03	23,37	40,10	23,27	22,22	24,53	22,78	22,73	22,22	20,93
Média	37,50		22,70		31,69		23,38		22,75		21,58	
DP	0,48		0,94		11,90		1,63		0,04		0,91	

4.2.4 Tempo de presa

Na Tabela 4.9 apresentam-se os resultados do tempo de presa de algumas misturas. A determinação deste parâmetro teve como objetivo avaliar a influência dos resíduos e da alcalinidade do ativador no tempo de início e fim do processo de endurecimento dos geopolímeros.

A formulação padrão apresenta tempo aberto reduzido. Amostras com teor de sólidos semelhantes endurecem mais precocemente com o aumento da alcalinidade. Também as amostras preparadas com superior teor de sólidos (4:1 em vez de 3:1) endurecem mais depressa. O uso do efluente alcalino 1, requer tempo muito superior para endurecer, o que é concordante com o menor grau de reatividade.

Tabela 4.9: Tempos de início e final de presa das misturas.

Provetes	Tempo de início de presa (H:mm)	Tempo final de presa (H:mm)
MK	1:00	1:15
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M	1:45	5:15
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M	1:30	4:45
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M	1:15	2:30
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M	0:45	2:00
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1	8:00	11:45

4.2.5 Lixiviação de cloretos a partir das amostras curadas

A Tabela 4.10 apresenta os teores de cloretos lixiviados a partir das amostras curadas.

O teor de cloretos no eluato do metacaulino (amostra padrão) foi vestigial, não sendo possível a sua quantificação.

Nas formulações da fase 2, as cinzas CA5 são utilizadas numa percentagem fixa de 25%, variando-se a percentagem de CTB em relação à percentagem de *dregs*. As formulações com 50% de CTB e 25% de *dregs* sofrem maior lixiviação de cloretos. Tal facto é facilmente explicado, pois as cinzas CTB pela análise de fluorescência de raios X, apresentam 1,70% de cloretos enquanto os *dregs* apenas apresentam 0,02.

A análise dos lixiviados das amostras da fase 3 sugere que o efluente alcalino 1 aporta maior concentração destes sais do que o efluente alcalino 2. Tal facto é compreendido, pois no processo de fabrico aquando da recolha do efluente alcalino 1 já a pasta sofreu o processo de branqueamento, que ocorre com a adição de dióxido de cloro. Já o efluente alcalino 2 é retirado na zona de cozimento dos nós, ainda na fase de produção de pasta crua. Esta indicação, conjugada com o valor de pH (Tabela 4.2) permite concluir a inadequação do uso de EA1 como ativador alcalino.

As amostras de argamassas não sofrem expressiva lixiviação de cloretos. O uso de material crivado não altera significativamente o teor de cloretos lixiviados, tal como era expectável.

Tabela 4.10: Teores de cloretos lixiviados das amostras

Amostras	f.e.m.	Cl ⁻	Área de superfície	Toma	Diluição	Cl ⁻	Cl ⁻
	(mV)	(mg/L)	(cm ²)	mL		(mg/cm ²)	(tw%)
H ₂ O destilada	282	0,3	-	-	-	-	0,0000
H ₂ O torneira	199	8,6	-	-	-	-	0,0009
EA1	127	176,6	-	-	-	-	0,0177
EA2	164	35,8	-	-	-	-	0,0036
MK	271	0,4	70,72	75	-	0,000	0,0000
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M	54	3785,8	70,72	75	-	4,015	0,0004
3:1(CTB25+CA525+Dregs50)8M	76	1503,0	70,72	75	-	1,594	0,0002
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M	68	2103,0	70,72	75	-	2,230	0,0002
3:1(CTB25+CA525+Dregs50)12M	72	1777,9	70,72	75	-	1,885	0,0002
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M	50	4478,2	70,72	75	-	4,749	0,0005
4:1(CTB25+CA525+Dregs50)8M	52	4117,4	70,72	75	-	4,367	0,0004
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M	64	2487,7	70,72	75	-	2,638	0,0003
4:1(CTB25+CA525+Dregs50)12M	67	2193,2	70,72	75	-	2,326	0,0002
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1	110	360,5	70,72	75	10	3,823	0,0004
3:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1	46	5297,2	70,72	75	-	5,618	0,0006
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1	54	3785,8	70,72	75	-	4,015	0,0004
4:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1	43	6008,3	70,72	75	-	6,372	0,0006
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1+NaOH	112	331,5	70,72	75	10	3,515	0,0004
3:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1+NaOH	52	4117,4	70,72	75	-	4,367	0,0004
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1+NaOH	45	5524,4	70,72	75	-	5,859	0,0006
4:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1+NaOH	35	8407,1	70,72	75	-	8,916	0,0009
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA2	54	3785,8	70,72	75	-	4,015	0,0004
3:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA2	51	4294,0	70,72	75	-	4,554	0,0005
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA2	51	4294,0	70,72	75	-	4,554	0,0005
4:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA2	52	4117,4	70,72	75	-	4,367	0,0004
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M c/areia	152	61,8	70,72	75	10	0,655	0,0001
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M c/areia	151	64,5	70,72	75	10	0,684	0,0001
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M c/areia	94	705,8	70,72	75	-	0,749	0,0001
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M c/areia	100	548,6	70,72	75	-	0,582	0,0001
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M Peneirado	105	444,7	70,72	75	10	4,717	0,0005
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M Peneirado	66	2287,3	70,72	75	-	2,426	0,0002

4.2.6 Condutividade térmica






Os valores de condutividade térmica (Tabela 4.11) revelam promissoras características isolantes, tal como sugerido noutros trabalhos [38, 39].

Para além da composição, a condutividade térmica é condicionada (inversamente) pela porosidade do material. A amostra padrão possui, por isso, condutividade térmica inferior às restantes amostras.

Nas amostras preparadas com resíduos regista-se incremento de densidade com o aumento da concentração de ativador, em resultado da extensão da reação, pelo que as formulações 12M são mais condutoras que as 8M.

Peter Duxson et al. estudaram o efeito da razão Si/Al e de diferentes tipos de metais alcalinos na condutividade térmica de geopolímeros à base de metacaulino. A condutividade térmica do metacaulino foi avaliada em $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. A interconetividade do gel geopolimérico também aumenta com a razão Si/Al e com o teor de sódio [40].

Tabela 4.11: Valores da condutividade térmica das amostras, igualmente ilustradas.

MK				
	T (°C)	k (W/mK)		
	40,6	0,304		
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M				
	T (°C)	k (W/mK)	Extrapolação	
	41,5	0,513	T (°C)	20
	49,6	0,515	k (W/mK)	0,488
	58,0	0,524		
	65,8	0,534		
	73,6	0,544		
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M				
	T (°C)	k (W/mK)	Extrapolação	
	41,1	0,684	T (°C)	20
	49,2	0,695	k (W/mK)	0,652
	57,5	0,695		
	65,3	0,718		
	72,9	0,729		
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M				
	T (°C)	k (W/mK)	Extrapolação	
	41,3	0,618	T (°C)	20
	49,5	0,612	k (W/mK)	0,620
	57,6	0,614		
	65,6	0,608		
	73,9	0,612		
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M				
	T (°C)	k (W/mK)	Extrapolação	
	41,3	0,645	T (°C)	20
	49,2	0,651	k (W/mK)	0,636
	57,8	0,657		
	65,6	0,661		
	73,5	0,661		

4.2.7 Absorção de chumbo

A Tabela 4.12 mostra os valores da absorção de chumbo em solução pelas amostras de geopolímeros.

Os resultados da amostra 3:1(CTB50+CA525+*Dregs*25)8M Peneirado, mostram elevada adsorção de chumbo, sobretudo em face de uma solução com elevada concentração de nitrato de chumbo (1000 ppm). Da solução de 1000 ppm foram utilizados 25 mL, e a massa de geopolímeros foi de aproximadamente 0,25 g. A absorção foi de aproximadamente 61,6% de Pb^{2+} (561 mg de Pb^{2+} /L). Este valor corresponde a uma concentração de cerca de 56 mg de Pb^{2+} /g de geopolímero. O pH da solução inicial é de aproximadamente 1 e da formulação testada é de aproximadamente 2, essa ligeira subida deve-se, possivelmente ao contacto com o geopolímeros que é básico.

Kamel Al-Zboon preparou amostras de geopolímeros elaborados com cinzas volantes da queima de carvão e verificou que absorvem 0,6 mg de Pb^{2+} /g, quando a solução possui pH=2 [41]. A inferior capacidade de absorção destas amostras pode dever-se à superior densificação.

Tabela 4.12: Absorção de chumbo em solução pelas amostras.

Amostra	Concentração (ppm)
Solução inicial	910
3:1(CTB50+CA525+ <i>Dregs</i> 25)8M Peneirado	349

4.2.8 Ensaaios mecânicos (resistência à compressão)

A resistência mecânica foi estudada para as quatro fases distintas de avanço deste trabalho, perfazendo no total 27 formulações elaboradas. Apresentam-se os resultados da resistência à compressão para 2 amostras a 1 dia, a 7 dias, 14 dias e por fim a 21 dias. De cada formulação utilizaram-se 2 provetes para cada tempo de cura, e como há variações significativas, é difícil aferir o valor representativo, por isso não se apresentam valores médios.

- **Fase 1:**

Os provetes da formulação padrão foram elaborados com metacaulino e com um ativador composto (hidróxido de sódio e silicato de sódio), sendo estes os componentes mais comuns na obtenção de geopolímeros.

A utilização de silicato de sódio na elaboração de geopolímeros presta-se ao facto da maioria dos materiais de partida não terem sílica reativa em quantidade suficiente (Xu & Deventer, 2000) [42], o que acontece também com os resíduos usados neste trabalho.

Esse facto foi também constatado por F. Torgal nos estudos de geopolimerização de lamas residuais das Minas da Panasqueira [43]. Apesar disso, nas formulações testadas na fase seguinte do trabalho optou-se por utilizar hidróxido de sódio, uma vez que é mais “amigo do ambiente” do que o silicato de sódio e, além disso, é mais próximo do efluente alcalino gerado na empresa, que se testa também como ativador. Weil et al. estudaram a análise do ciclo de vida dos ligantes obtidos por ativação alcalina, referindo que o hidróxido de sódio mas sobretudo o silicato de sódio são os componentes responsáveis pela quase totalidade das emissões de CO₂ dos geopolímeros. A opção pela não utilização de silicato de sódio minimiza o impacto ambiental do processo [44, 45].

A formulação padrão é mais resistente mecanicamente que as restantes formulações apesar de possuir menor densidade e maior porosidade aparente. Este facto realça a relevância dos aspetos de natureza química e estrutural (amorfismo) na extensão da reatividade e na formação de ligações que asseguram reforço estrutural.

Na Tabela 4.13 mostra os valores da resistência à compressão das amostras padrão. Na Figura 4.15 apresentam-se as curvas de carga-deslocamento. O andamento das curvas sugere que a velocidade de aplicação de carga foi reduzida. Além disso, é expressivo o carácter plástico da deformação das amostras. O tempo de cura não altera significativamente a resistência das amostras.

Tabela 4.13: Tensão de cedência e tensão máxima das amostras da fase 1 curadas por períodos distintos.

Formulação:	Tensão cedência (MPa)		Tensão máxima (Mpa)	
MK	Provet 1	Provet 2	Provet 1	Provet 2
MK 1d	16,13	23,06	-	-
MK 7d	11,68	11,61	-	-
MK14d	19,35	19,45	-	-
MK 21d	19,69	14,85	-	-

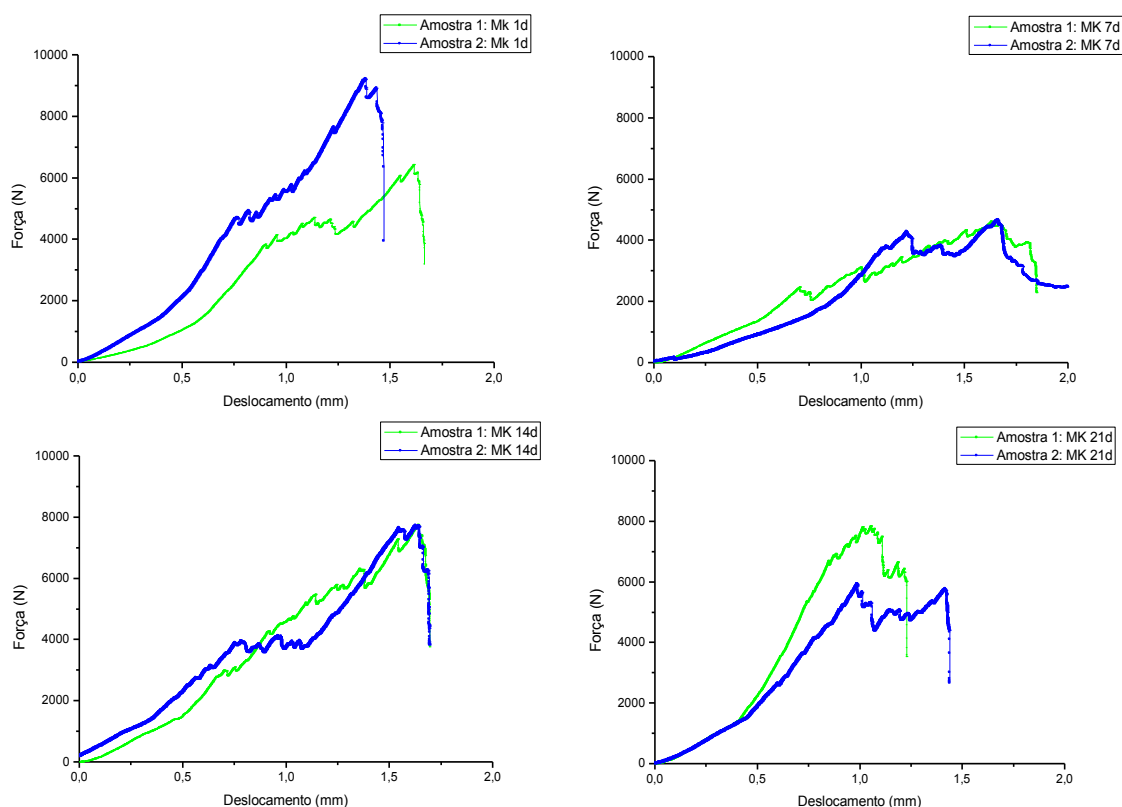


Figura 4.15: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras MK.

- **Fase 2:**

Nas amostras preparadas com cinzas e *dregs* e usando como ativador hidróxido de sódio em diferentes molaridades (8M e 12M), apesar das incertezas nas medições e dificuldade em estimar os valores de tensões cedência e rutura, observa-se o efeito do tempo de cura (Tabela 4.14) que indica lenta progressão do processo de endurecimento estrutural. Da Figura 4.16 até à Figura 4.23 apresentam-se as curvas de carga-deslocamento. A forma das curvas denuncia o carácter plástico da deformação. Este comportamento acarreta alguma incerteza na determinação da tensão máxima/rutura, tanto mais que a área que suporta o esforço se afasta do valor inicial. Por isso, é mais razoável considerar e discutir os valores da tensão de cedência.

As amostras com maior razão sólidos/ativador possuem superior resistência à compressão. Isto observa-se tanto nas formulações 4:1 como 3:1. Comparando formulações semelhantes mas preparadas com soluções de hidróxido de sódio de concentração distinta não se conseguem retirar conclusões evidentes sobre o efeito desta variável. No entanto, as amostras preparadas com 12M parece mais resistente mecanicamente.

Por fim ainda é notável que nas amostras preparadas com igual concentração de ativador e percentagem sólidos/ativador semelhante, mas em que se variou a % de CTB e de *dregs*, há aumento de resistência com o aumento da % de *dregs*. Isto pode ser explicado pela composição química dos *dregs*, mais ricos em sódio (ver Tabela 4.3). É também coerente com a superior densidade do material.

Os rácios molares dos óxidos relevantes (Tabela 3.8) são superiores aos prescritos na literatura encontram-se superiores aos da literatura ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6,21$ e $7,02$ ($\neq 3,3 - 4,5$); $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=3,19$ e $8,63$ ($\neq 0,8 - 1,6$); $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=0,45$ e $1,39$ ($\neq 0,2 - 0,48$) e $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=4,97$ e $7,49$ ($\neq 10 - 25$)).

Importa referir que aqueles rácios correspondem à fase amorfa e não à globalidade dos componentes da mistura, agora considerada neste trabalho. Na verdade aqueles valores podem não ser respeitados numa mistura de componentes cristalinos que obviamente não sofrem expressiva ativação alcalina. Como antes se discutiu, tanto as cinzas como os *dregs* possuem fases cristalinas.

Tabela 4.14: Tensão de cedência e tensão máxima das amostras da fase 2 curadas por períodos distintos.

Formulação:	Tensão cedência (MPa)		Tensão máxima (MPa)	
	Provete 1	Provete 2	Provete 1	Provete 2
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M				
1d	0,88	0,97	4,49	8,11
7d	2,36	2,90	2,80	16,17
14d	3,50	2,82	7,43	11,67
21d	4,43	3,53	18,85	4,07
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M				
1d	0,85	0,79	14,80	8,80
7d	1,77	1,38	2,91	9,58
14d	1,93	2,28	29,59	29,59
21d	2,00	1,53	4,43	29,59
3:1(CTB25+CA525+Dregs50)8M				
1d	0,88	0,99	8,80	14,80
7d	2,34	2,90	2,91	9,58
14d	3,50	2,82	29,59	29,59
21d	4,42	3,54	4,43	29,59
3:1(CTB25+CA525+Dregs50)12M				
1d	1,22	0,95	11,00	11,10
7d	1,98	1,85	20,14	18,42
14d	1,33	1,00	29,59	25,43
21d	2,51	2,43	29,59	29,59
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M				
1d	1,50	1,28	13,50	8,01
7d	2,83	1,90	28,45	29,59
14d	3,47	3,47	24,36	14,33
21d	4,91	3,88	4,97	17,79
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M				
1d	1,60	1,22	20,10	8,17
7d	3,06	2,28	27,29	21,26
14d	2,89	2,93	20,32	18,67
21d	3,38	3,03	29,59	29,58
4:1(CTB25+CA525+Dregs50)8M				
1d	2,02	1,58	29,59	29,59
7d	4,69	2,75	29,58	28,51
14d	6,62	6,42	29,58	29,57
21d	5,27	4,26	29,58	29,58
4:1(CTB25+CA525+Dregs50)12M				
1d	3,22	2,88	29,59	29,59
7d	5,80	3,78	29,58	29,58
14d	7,35	6,06	29,58	29,58
21d	6,48	5,72	29,59	29,58

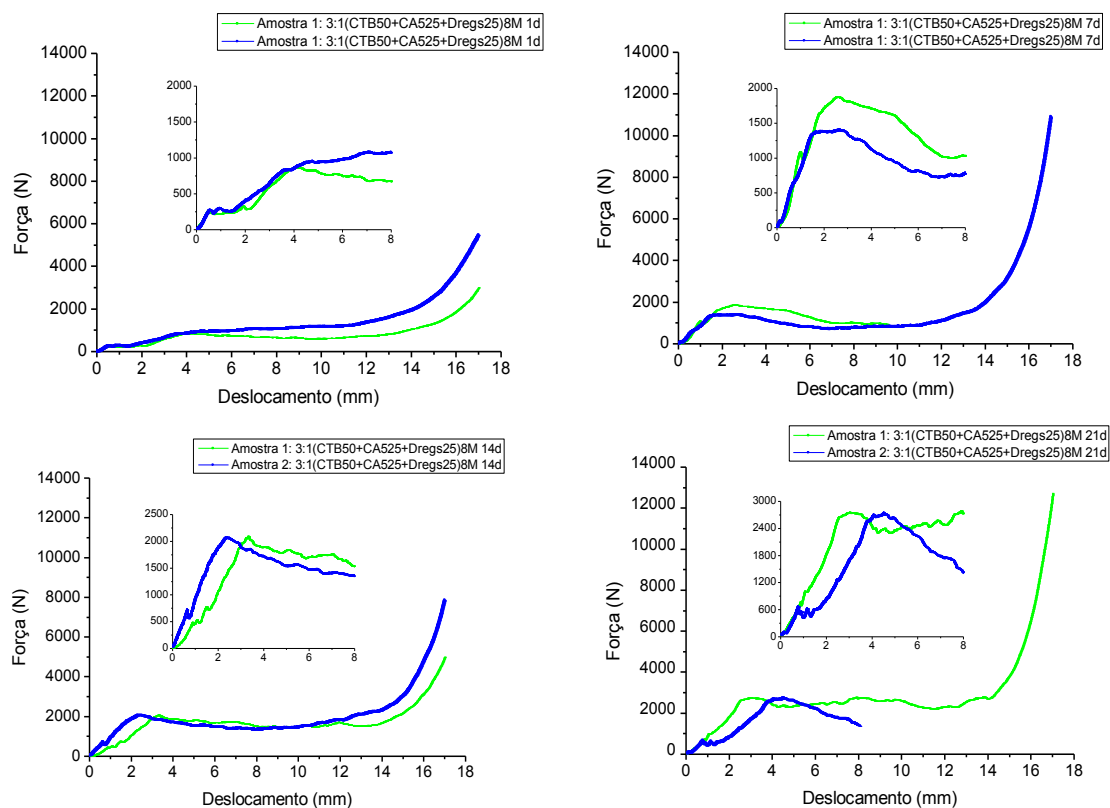


Figura 4.16: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M.

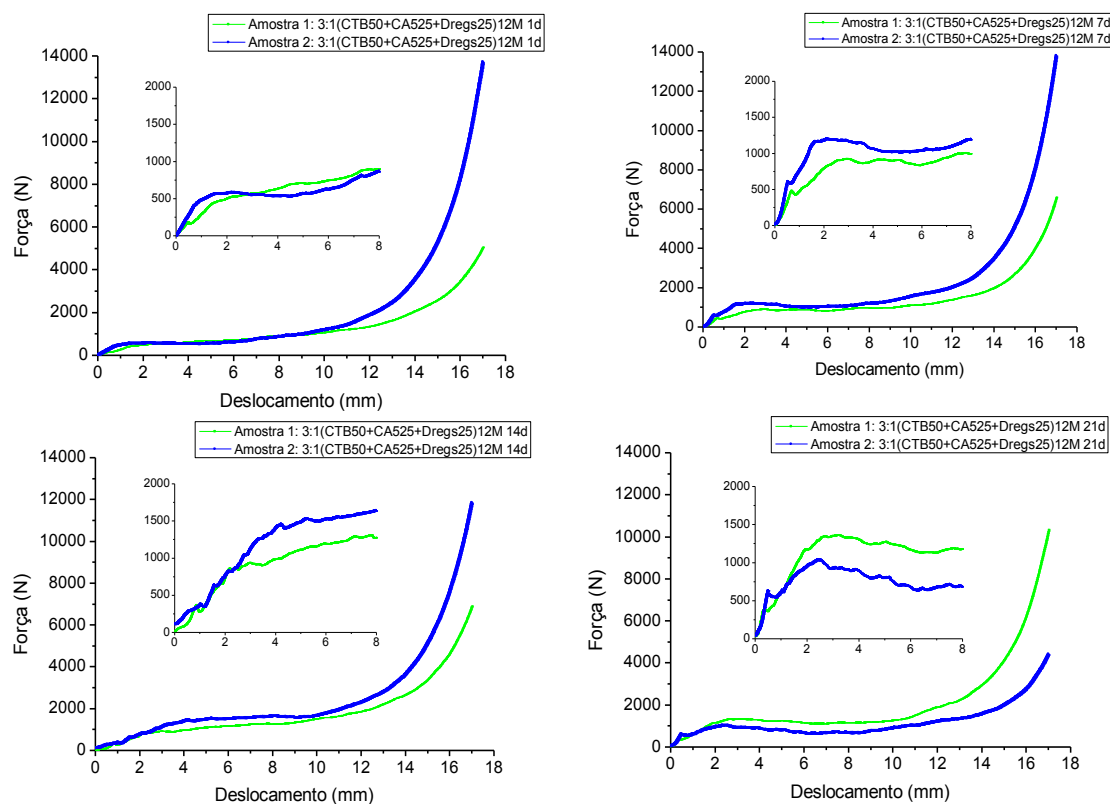


Figura 4.17: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M.

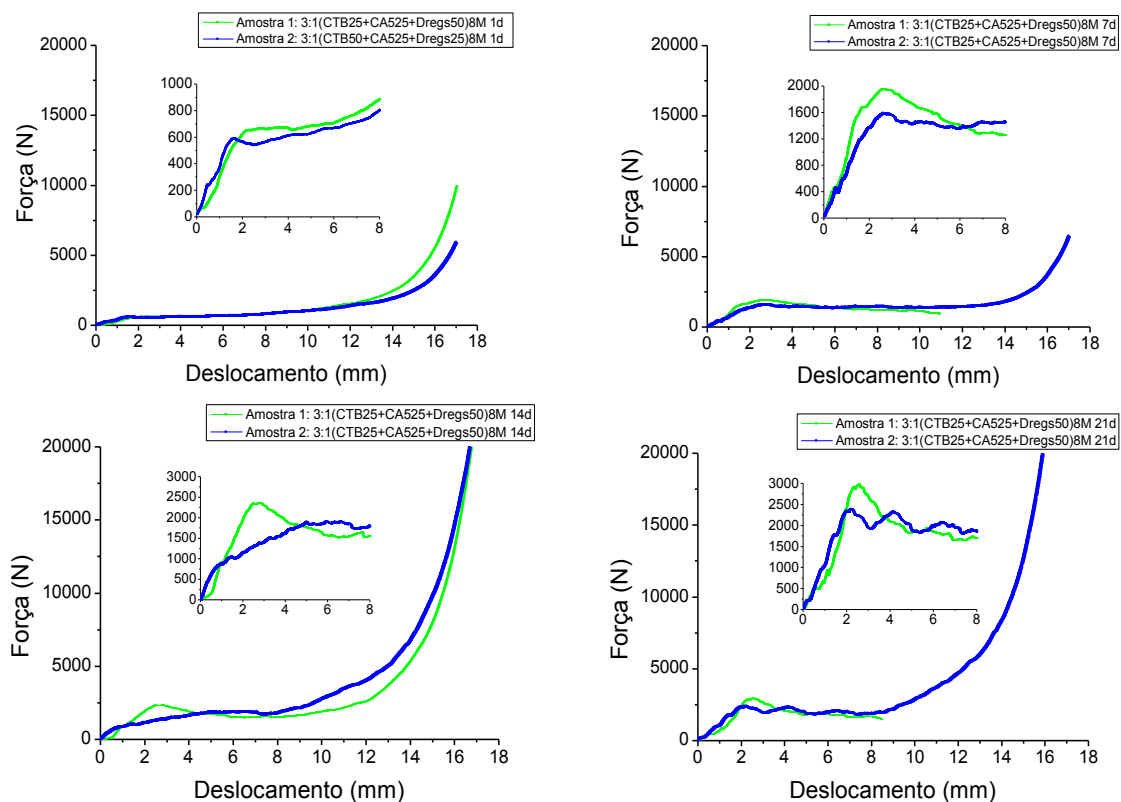


Figura 4.18: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB25+CA525+Dregs50)8M.

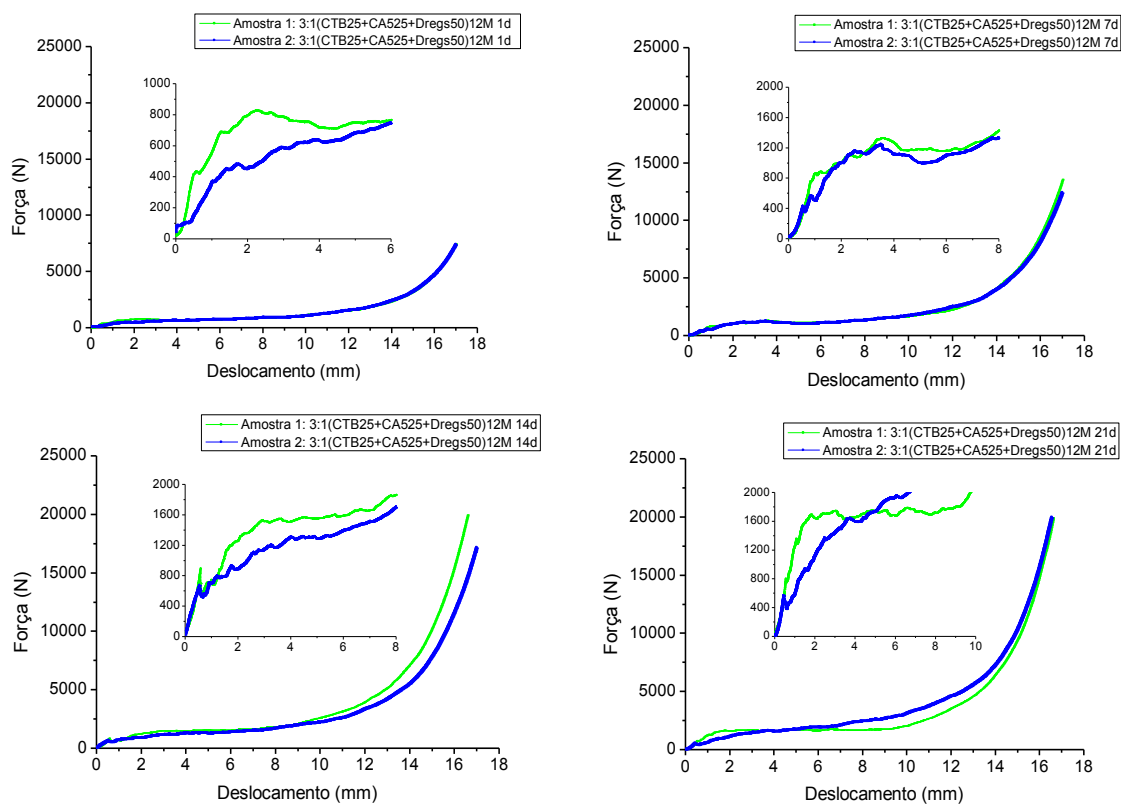


Figura 4.19: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB25+CA525+Dregs50)12M.

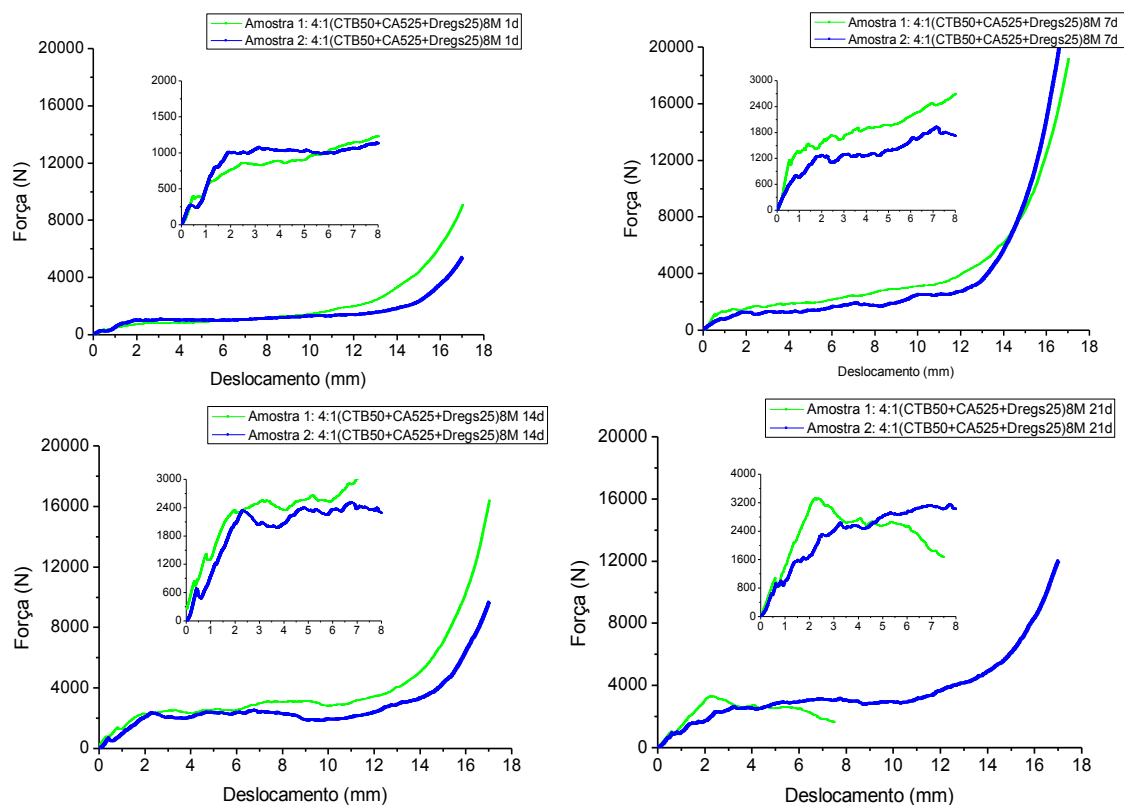


Figura 4.20: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M.

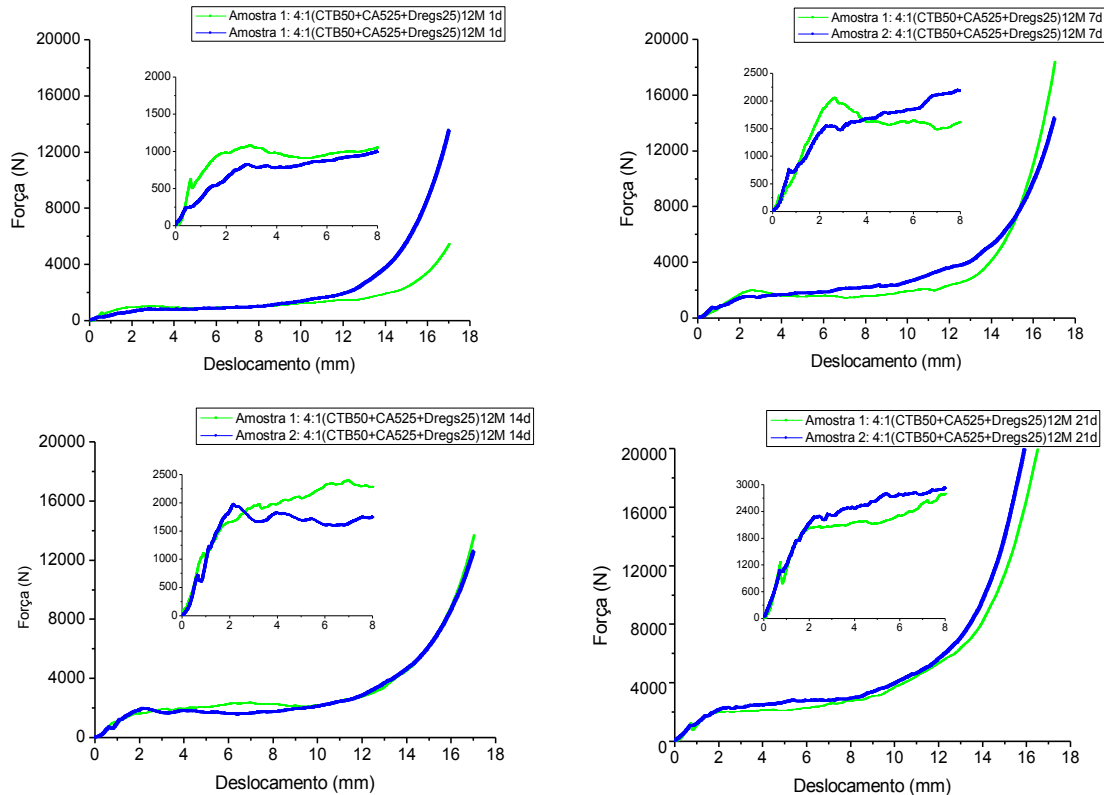


Figura 4.21: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M.

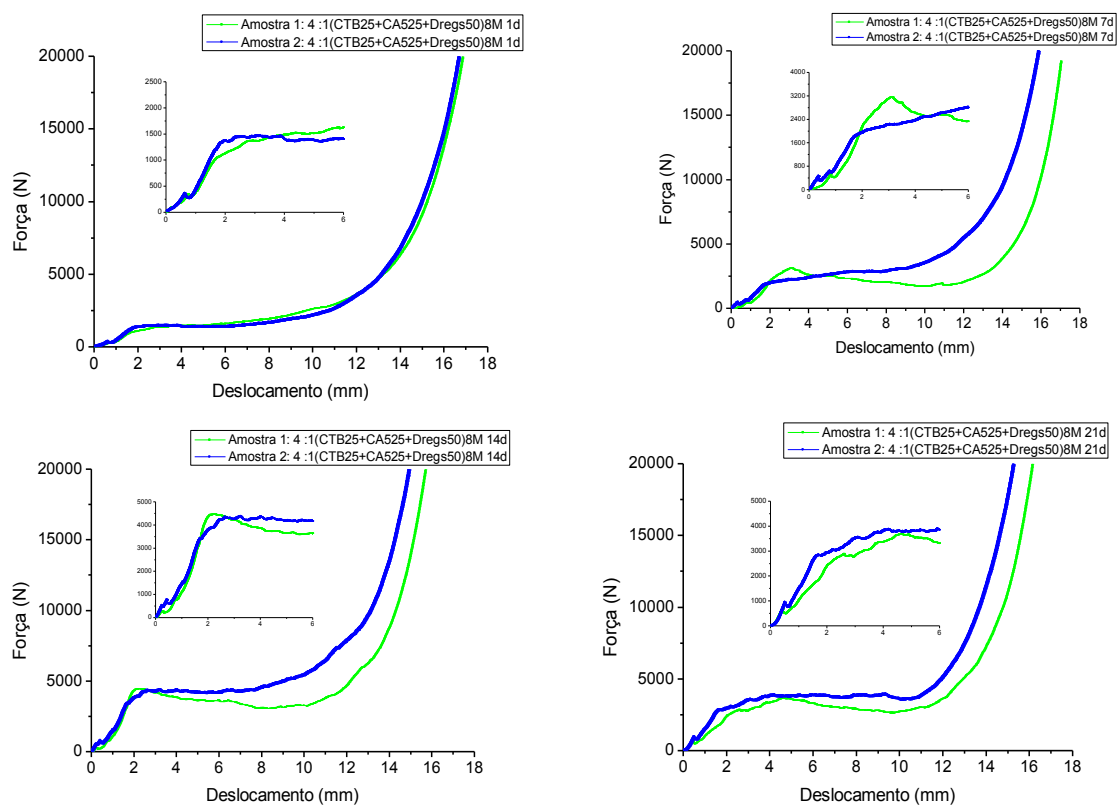


Figura 4.22: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB25+CA525+Dregs50)8M.

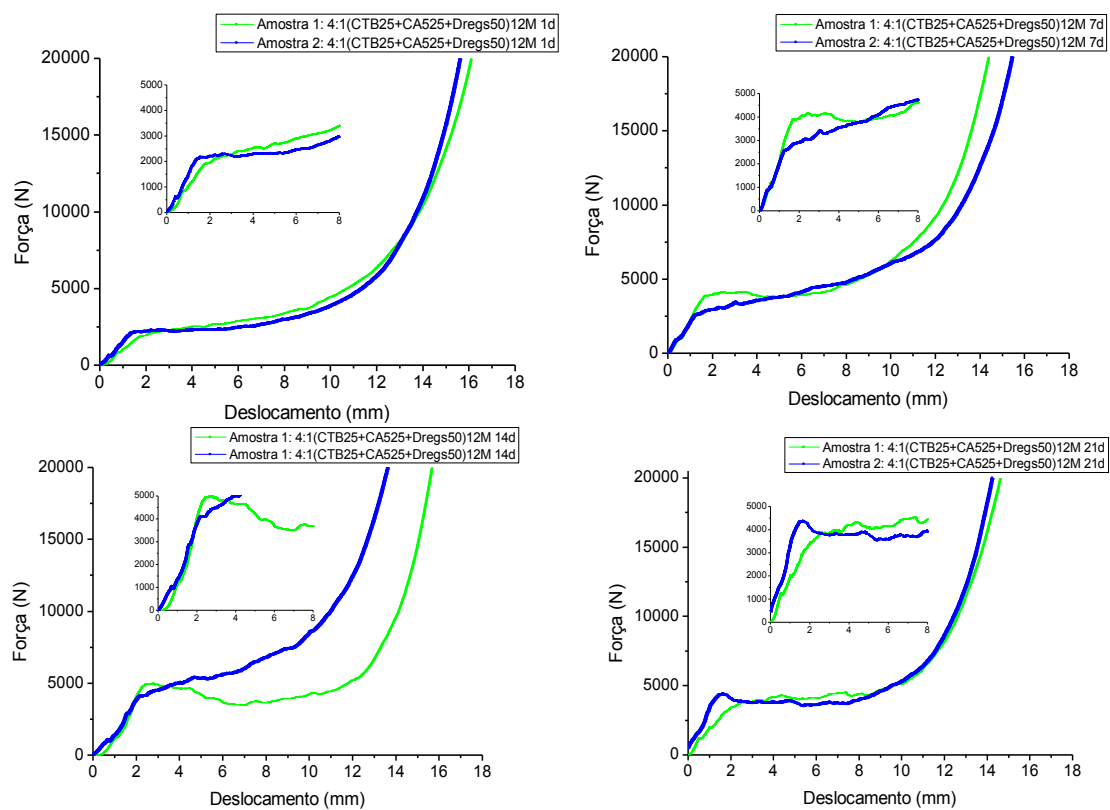


Figura 4.23: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB25+CA525+Dregs50)12M.

- **Fase 3**

Na fase 3 usaram-se como ativadores efluentes alcalinos (EA1, EA1+NaOH e EA2), no processo de ativação e das Figuras 4.24 até à 4.35 apresentam-se as curvas de carga-deslocamento.

A menor resistência mecânica das amostras desta fase em relação às anteriores sugere que o processo de geopolimerização ocorre de forma mais lenta. Tal parece significar que os aspetos de natureza química (ativador menos concentrado em sódio, pH menor que a solução de NaOH) influenciam a extensão da reatividade e a consequente formação de ligações que asseguram reforço estrutural.

Verifica-se, com base na Tabela 4.15, que tal como na fase 2, fixando todos os parâmetros à exceção da razão sólidos/ativador, a resistência aumenta com o aumento do valor desta razão.

Comparando formulações semelhantes modificando apenas o ativador verifica-se que com o EA1 as amostras são mais rígidas que as preparadas com EA2. O superior teor em sódio em EA1 pode justificar aquele comportamento.

A formulação de EA1+NaOH não apresenta variações notórias que sejam suscetíveis de uma análise comparativa.

Tabela 4.15: Tensão de cedência e tensão máxima das amostras da fase 3 curadas por períodos distintos.

Formulação:	Tensão cedência (MPa)		Tensão máxima (MPa)	
	Provete 1	Provete 2	Provete 1	Provete 2
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1				
1d	0,45	0,62	-	-
7d	1,14	1,04	-	-
14d	1,05	1,05	-	-
21d	1,03	0,83	13,93	13,50
3:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1				
1d	1,14	1,26	-	-
7d	1,71	2,38	-	-
14d	2,21	3,06	-	-
21d	3,57	2,69	-	-
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1				
1d	0,97	0,71	-	-
7d	1,39	1,98	-	-
14d	1,65	1,51	-	-
21d	1,25	1,25	17,20	18,44
4:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1				
1d	0,78	1,00	16,79	17,42
7d	2,36	2,31	-	27,29
14d	2,48	2,92	25,91	26,29
21d	3,39	1,86	-	24,93
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1+NaOH				
1d	0,81	0,61	26,95	19,65
7d	1,61	2,24	26,34	18,46
14d	3,21	2,22	21,94	13,22
21d	2,91	3,26	27,35	29,59
3:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1+NaOH				
1d	0,79	0,62	-	-
7d	1,57	1,47	22,50	29,09
14d	1,90	1,57	24,84	15,35
21d	1,94	1,84	-	-
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1+NaOH				
1d	0,82	0,87	25,32	-
7d	3,00	2,84	29,59	29,59
14d	3,41	2,29	-	-
21d	4,05	3,74	-	-
4:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1+NaOH				
1d	0,69	0,67	7,72	7,41
7d	1,86	1,98	14,57	12,53
14d	1,55	1,40	10,27	9,33
21d	2,63	2,35	29,60	-

3:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA2				
1d	0,58	0,68	-	-
7d	0,69	0,68	-	-
14d	0,82	0,62	-	-
21d	0,75	0,52	-	-
3:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA2				
1d	0,86	0,84	29,60	29,59
7d	2,24	1,76	29,59	-
14d	1,36	1,73	28,03	-
21d	2,06	1,93	-	-
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA2				
1d	0,67	0,75	-	-
7d	0,77	1,34	-	-
14d	1,11	0,85	-	-
21d	1,05	1,32	-	-
4:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA2				
1d	1,26	1,78	-	-
7d	1,84	1,84	-	15,74
14d	2,04	2,31	-	-
21d	1,47	2,34	-	-

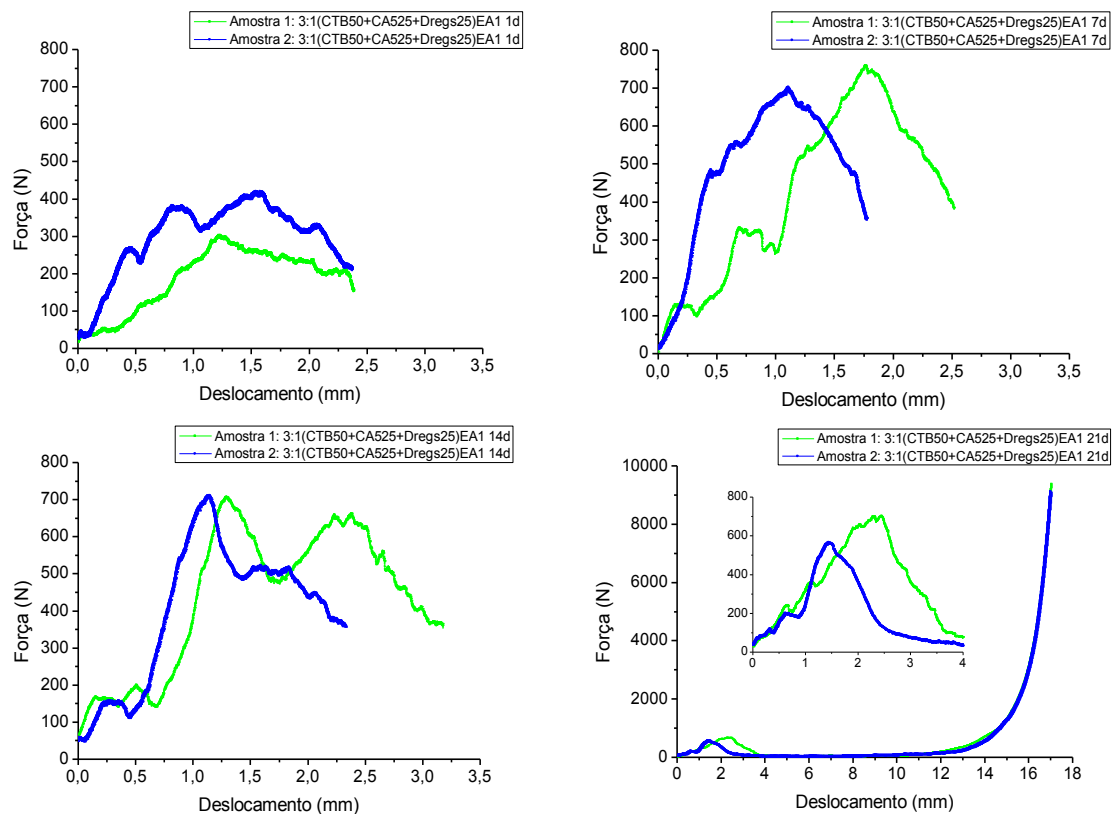


Figura 4.24: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1.

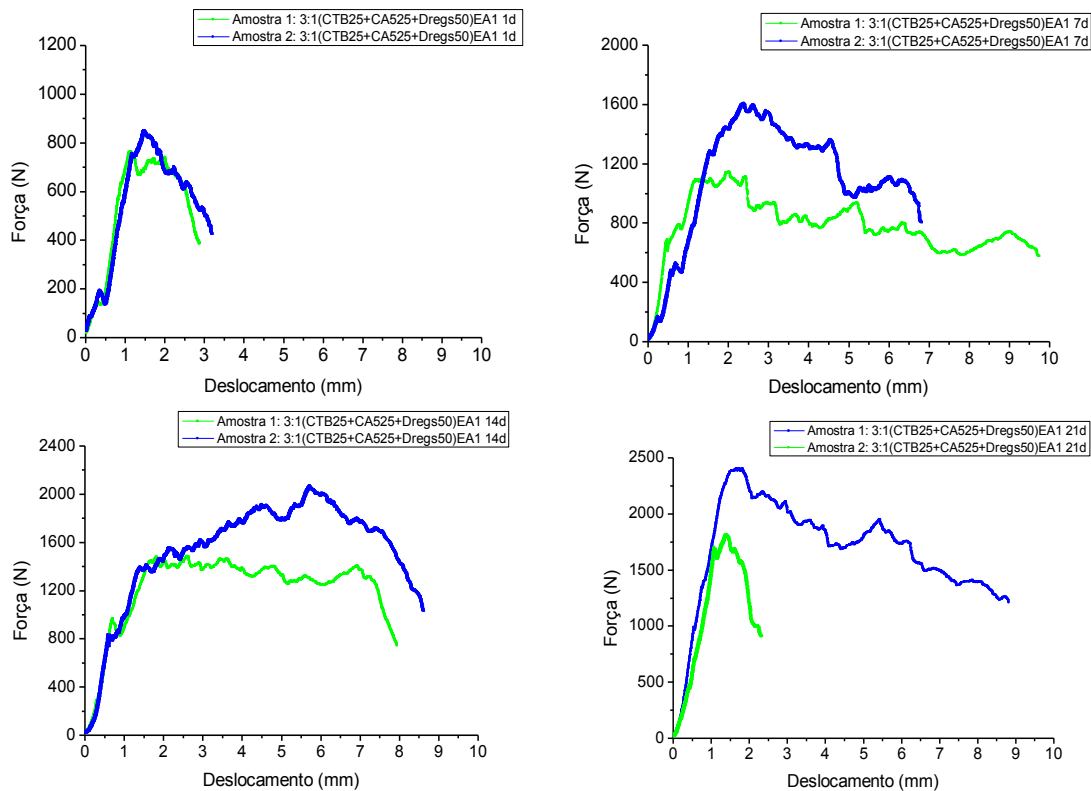


Figura 4.25: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1.

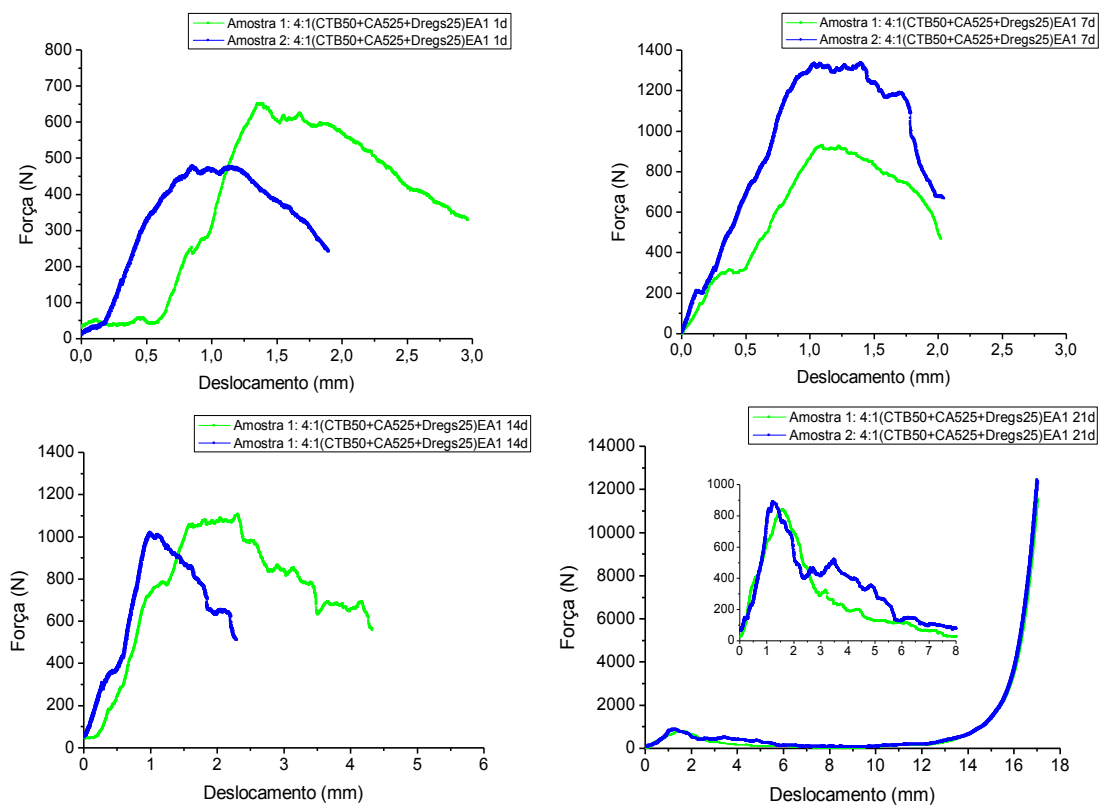


Figura 4.26: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1.

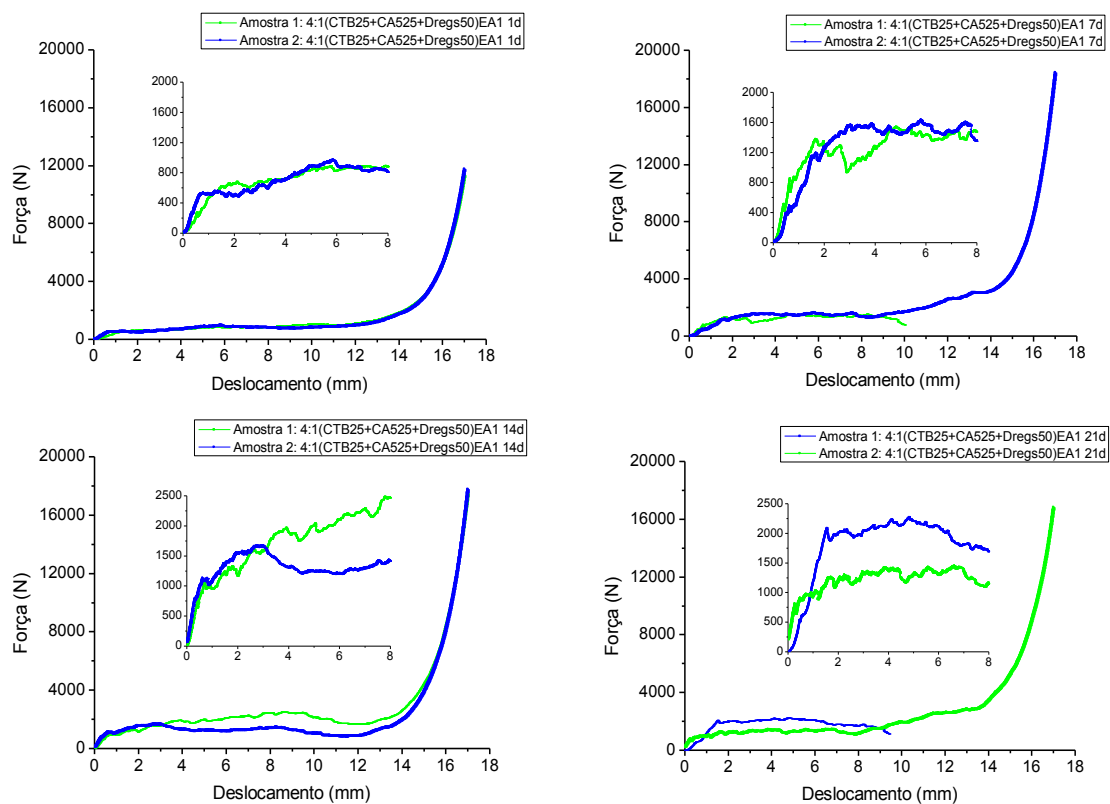


Figura 4.27: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1.

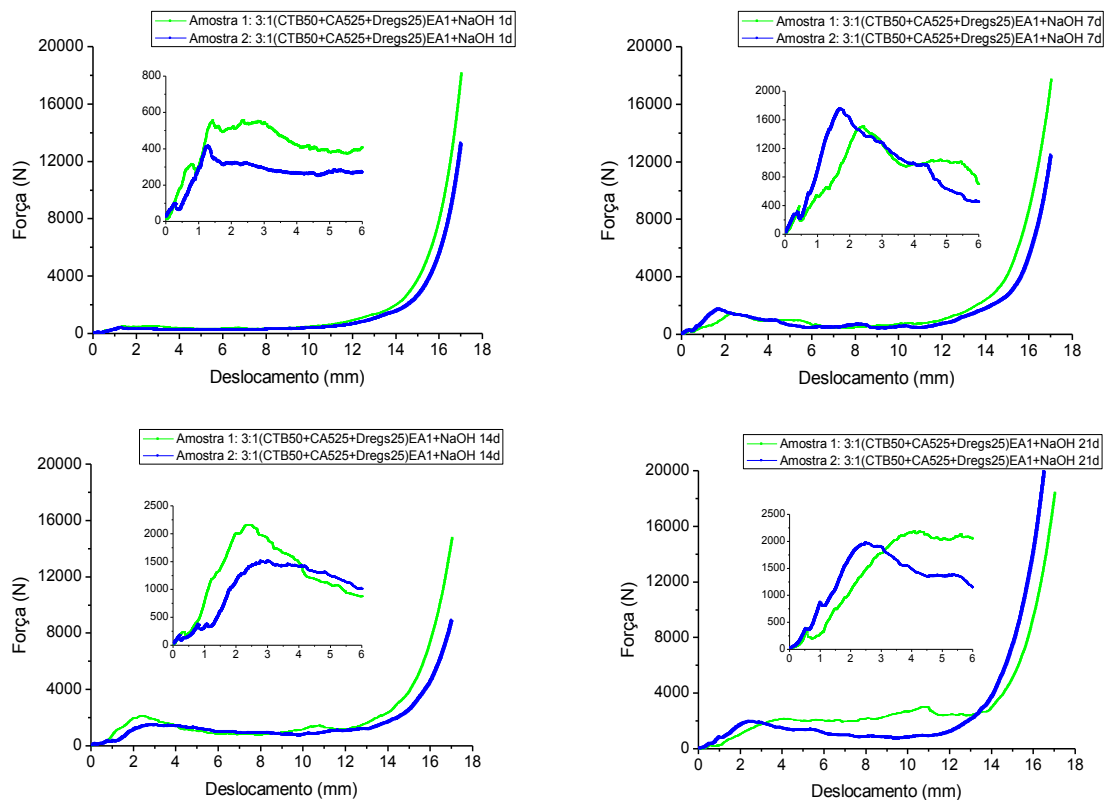


Figura 4.28: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1+NaOH.

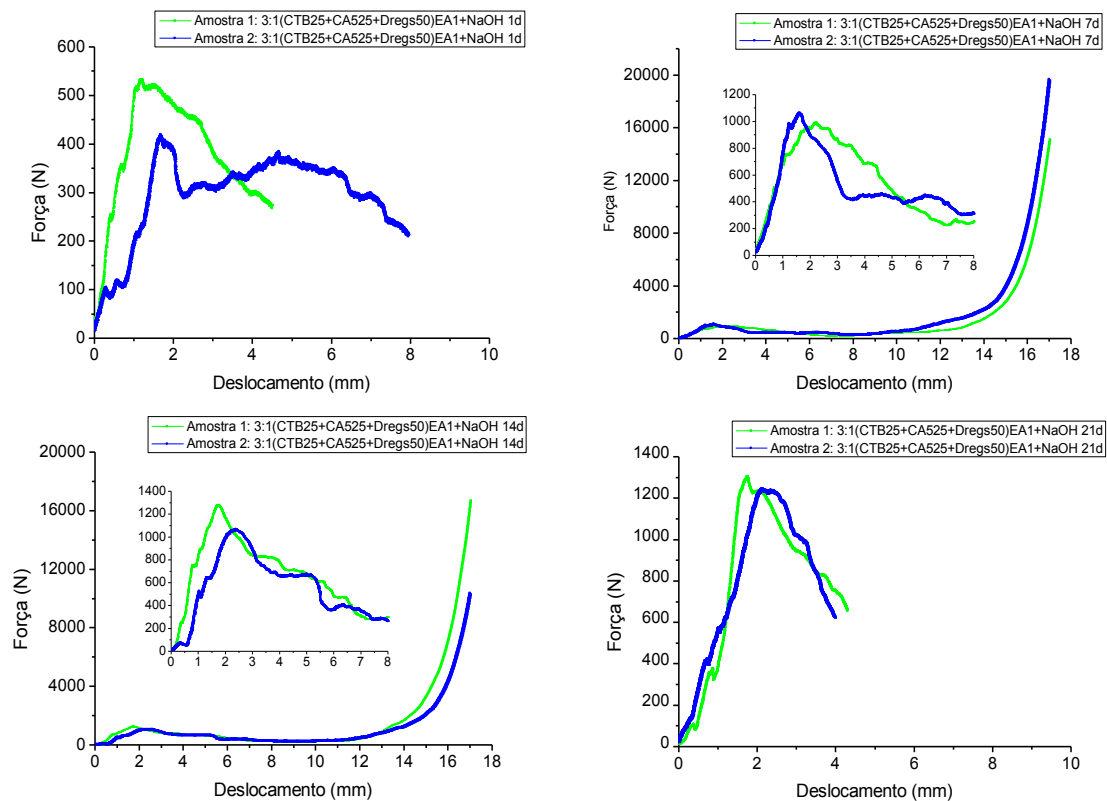


Figura 4.29: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1+NaOH.

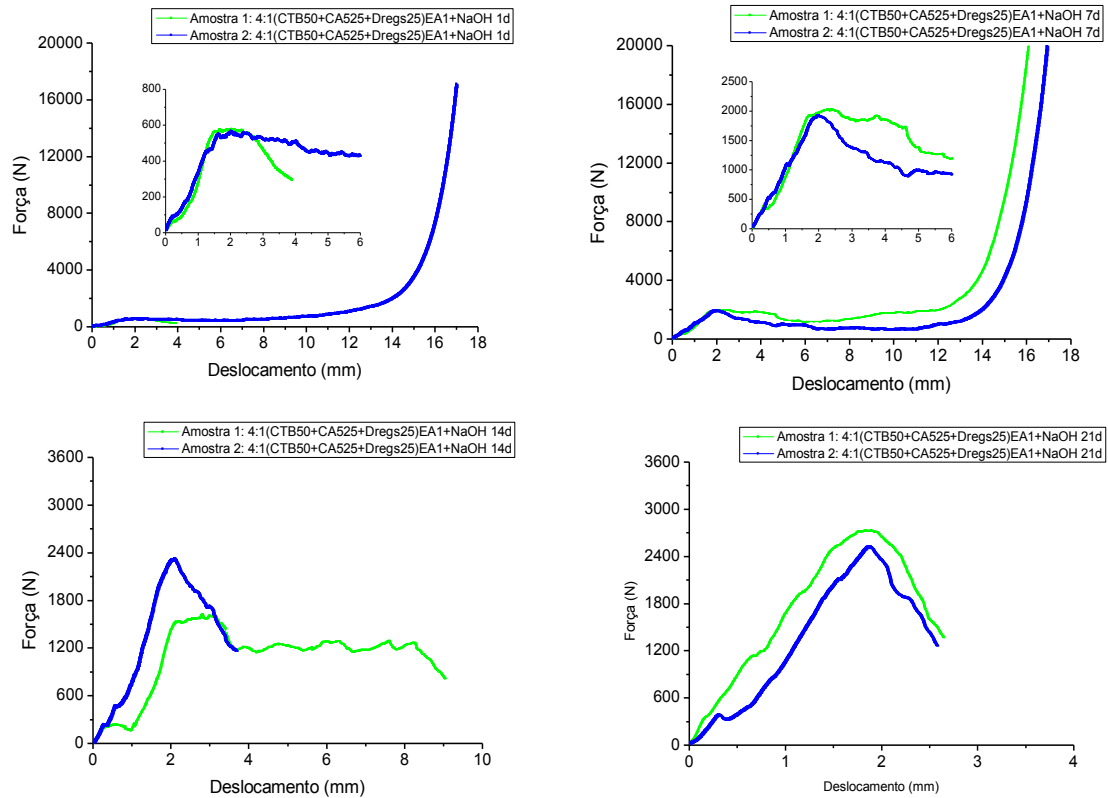


Figura 4.30: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA1+NaOH.

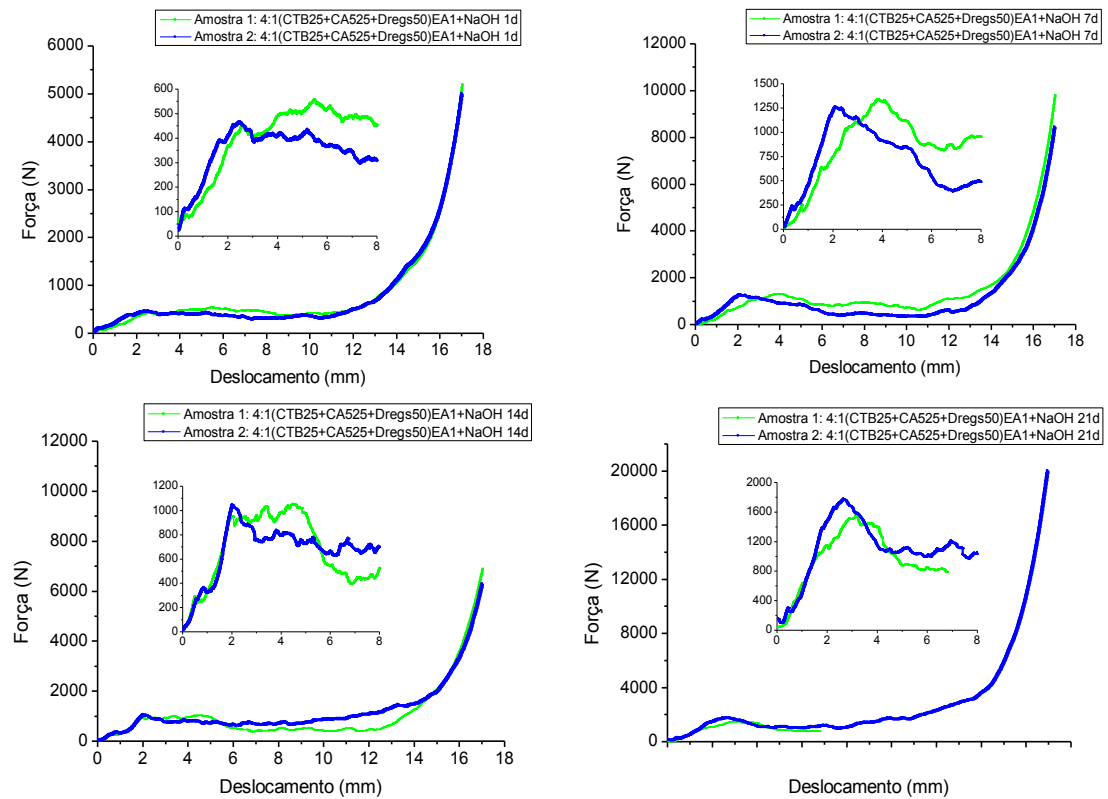


Figura 4.31: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA1+NaOH.

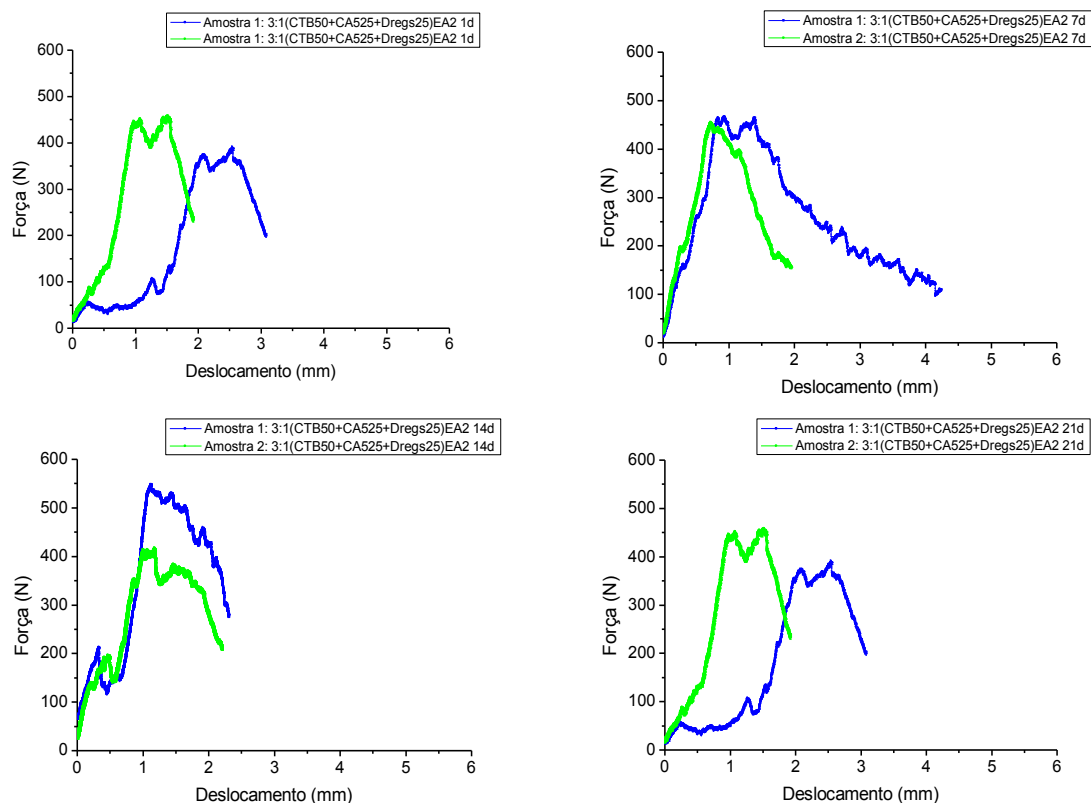


Figura 4.32: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA2.

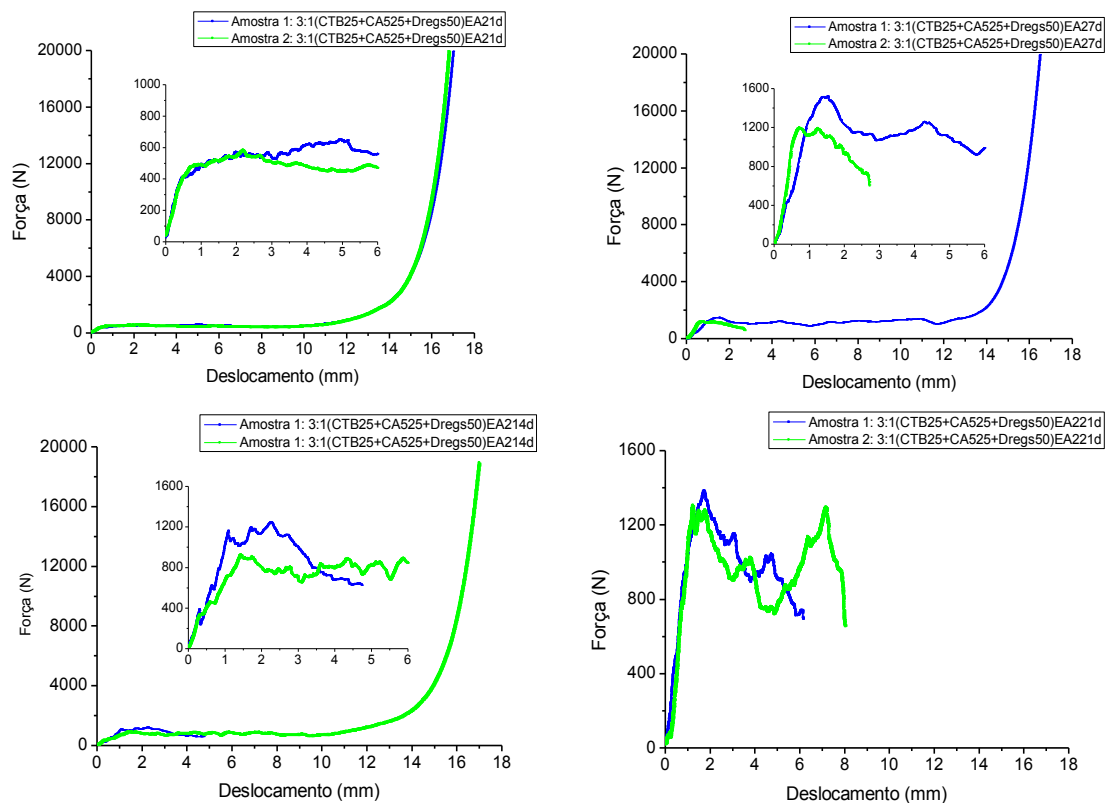


Figura 4.33: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA2.

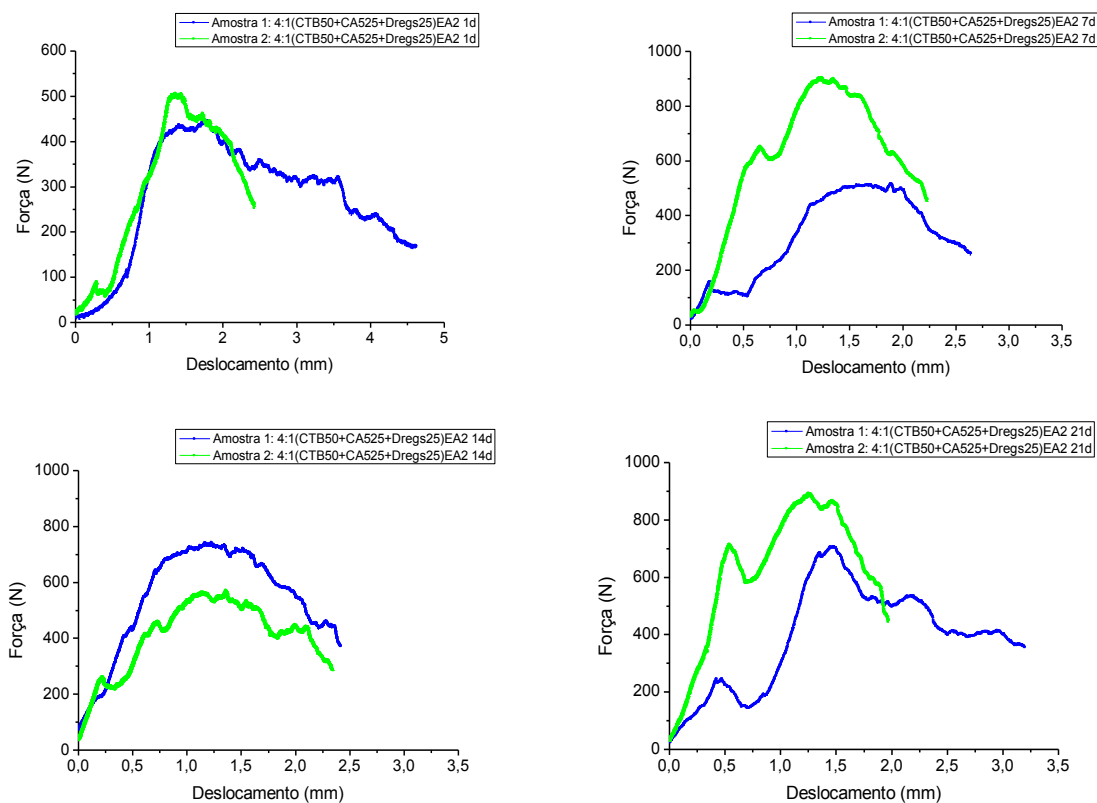


Figura 4.34: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)EA2.

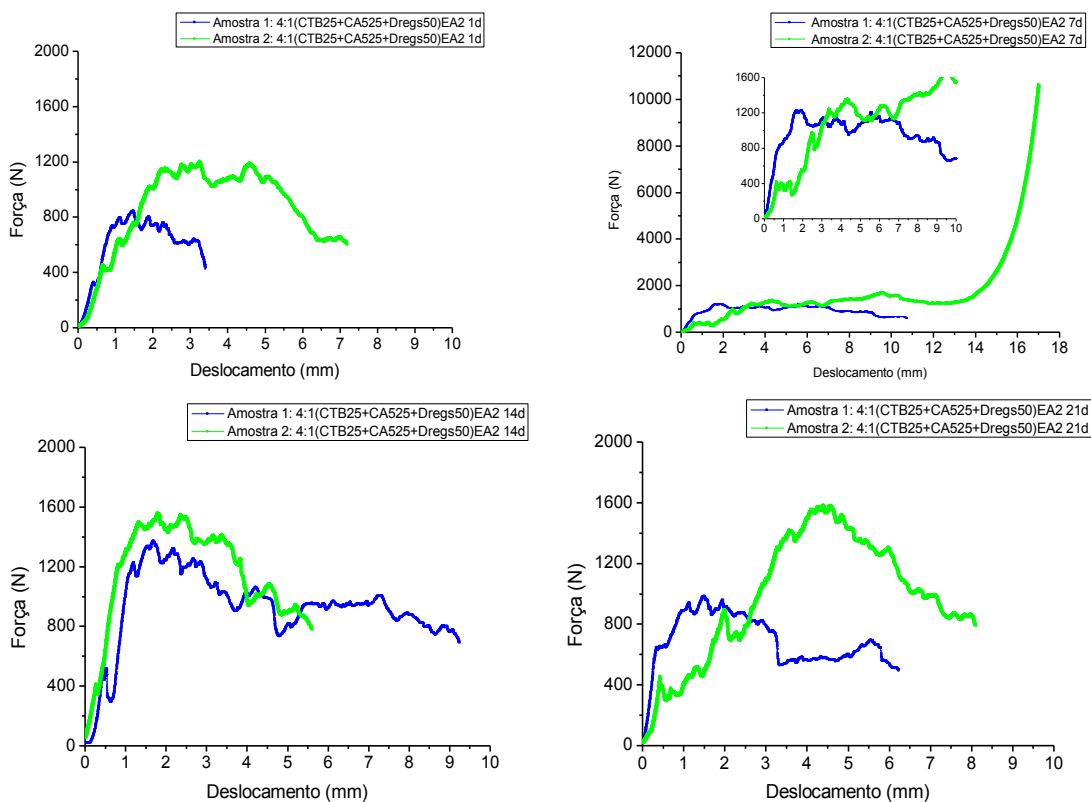


Figura 4.35: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB25+CA525+Dregs50)EA2.

- **Fase 4:**

Por análise da Tabela 4.16 e das Figura 4.36 até à Figura 4.39 é possível verificar que a adição de areia fragiliza as amostras. Para além da redução da fase ligante também a granulometria da areia pode não ser ajustada (demasiado grosseira).

A peneiração das cinzas e uso da fração passante é determinante para aumentar a rigidez do material. O aumento da área superficial específica incrementa a reatividade. A formulação preparada com NaOH 12M é também mais resistente que a elaborada com NaOH 8M, como mostra a Figura 4.40 e a Figura 4.41.

Também no estudo elaborado por J. Temuujin et al., sobre o efeito da ativação mecânica das cinzas volantes nas propriedades dos geopolímeros curados a temperatura ambiente, verificaram que a ativação mecânica das cinzas volantes não provoca alterações significativas na mineralogia, mas o efeito de cominuição aumenta em cerca de 80% a resistência à compressão das amostras [46].

Tabela 4.16: Tensão de cedência e tensão máxima das amostras da fase 4 curadas por períodos distintos.

Formulação:	Tensão cedência (MPa)		Tensão máxima (MPa)	
	Provete 1	Provete 2	Provete 1	Provete 2
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M c/areia				
1d	0,33	0,19	13,58	7,05
7d	0,31	0,19	13,43	14,85
14d	0,37	0,31	16,17	29,60
21d	0,39		11,22	
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M c/areia				
1d	0,19	0,21	13,62	20,30
7d	1,09	0,95	-	-
14d	1,22	0,96	-	-
21d	0,98	1,02	-	-
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M c/areia				
1d	0,72	0,82	-	-
7d	0,93	0,90	-	-
14d	0,69	0,84	-	-
21d	1,06	1,08	-	-
4:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M c/areia				
1d	0,69	29,57	-	-
7d	21,34	27,73	-	-
14d	1,02	13,43	-	-
21d	2,62	3,71	-	-
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M Peneirado				
1d	4,59	4,34	29,58	29,58
7d	7,02	5,83	29,59	29,58
14d	6,78	6,38	29,58	-
21d	6,96	7,11	29,59	-
3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M Peneirado				
1d	8,97	6,59	29,58	29,59
7d	6,84	6,54	29,58	29,58
14d	8,24	7,13	29,58	29,58
21d	11,52	9,14	29,59	29,59

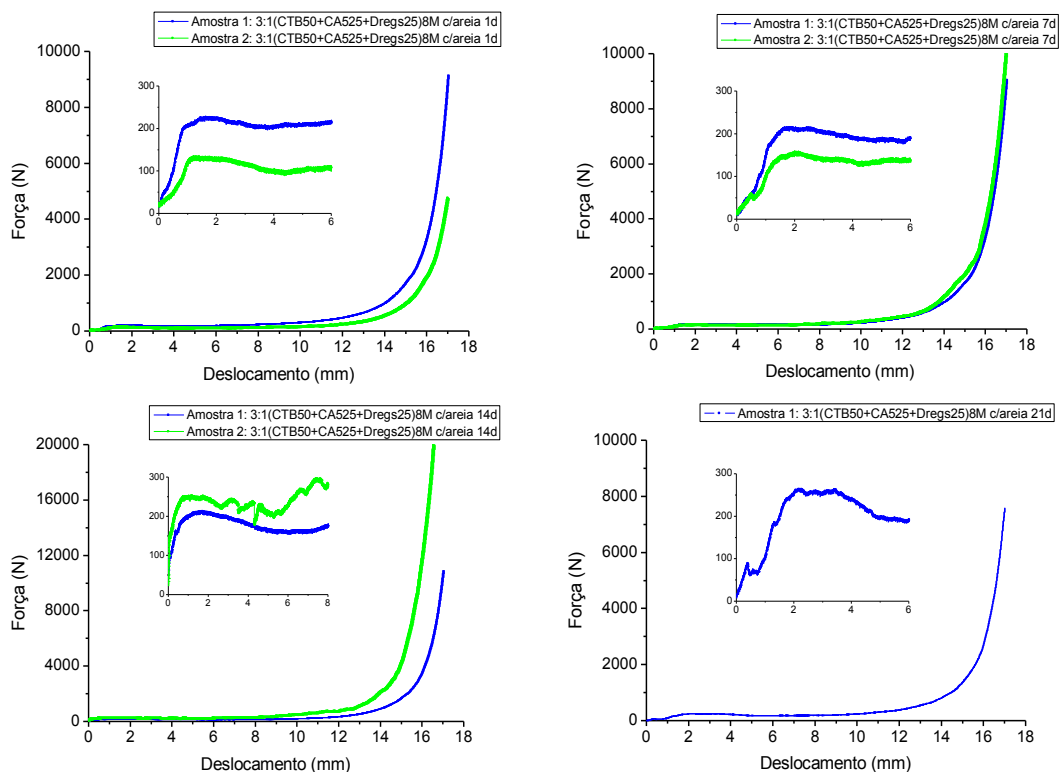


Figura 4.36: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M c/ areia.

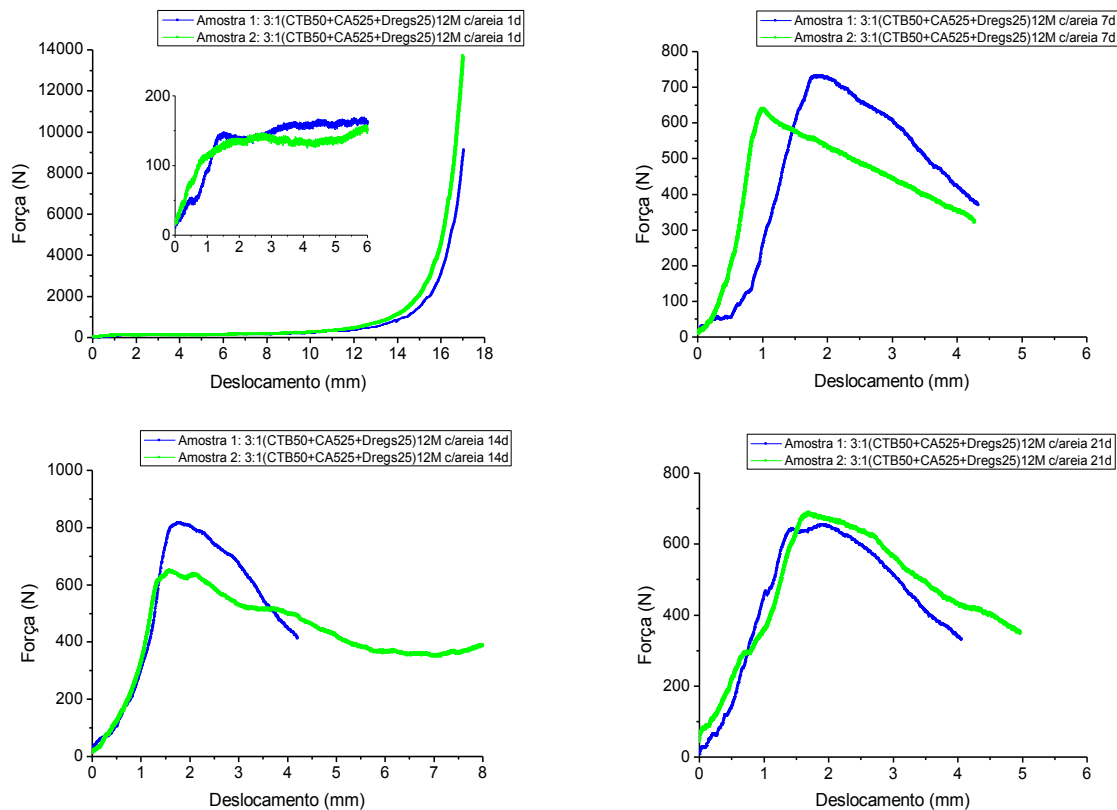


Figura 4.37: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M c/ areia.

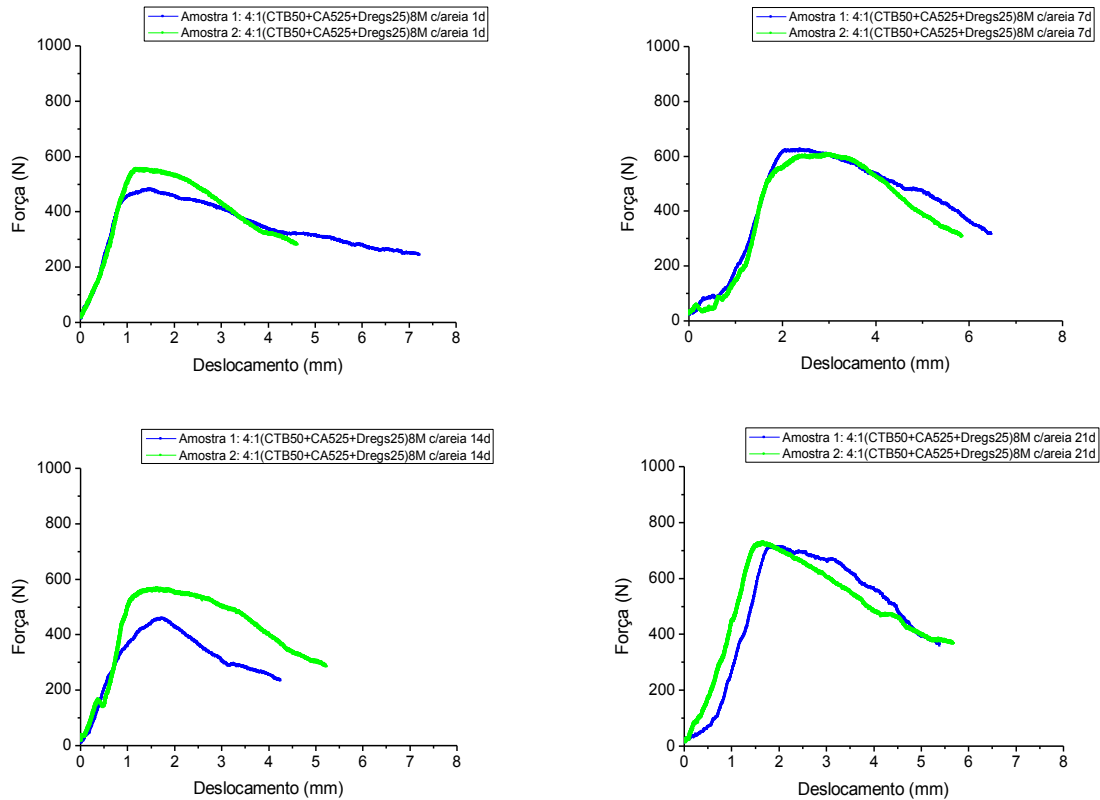


Figura 4.38: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M c/ areia.

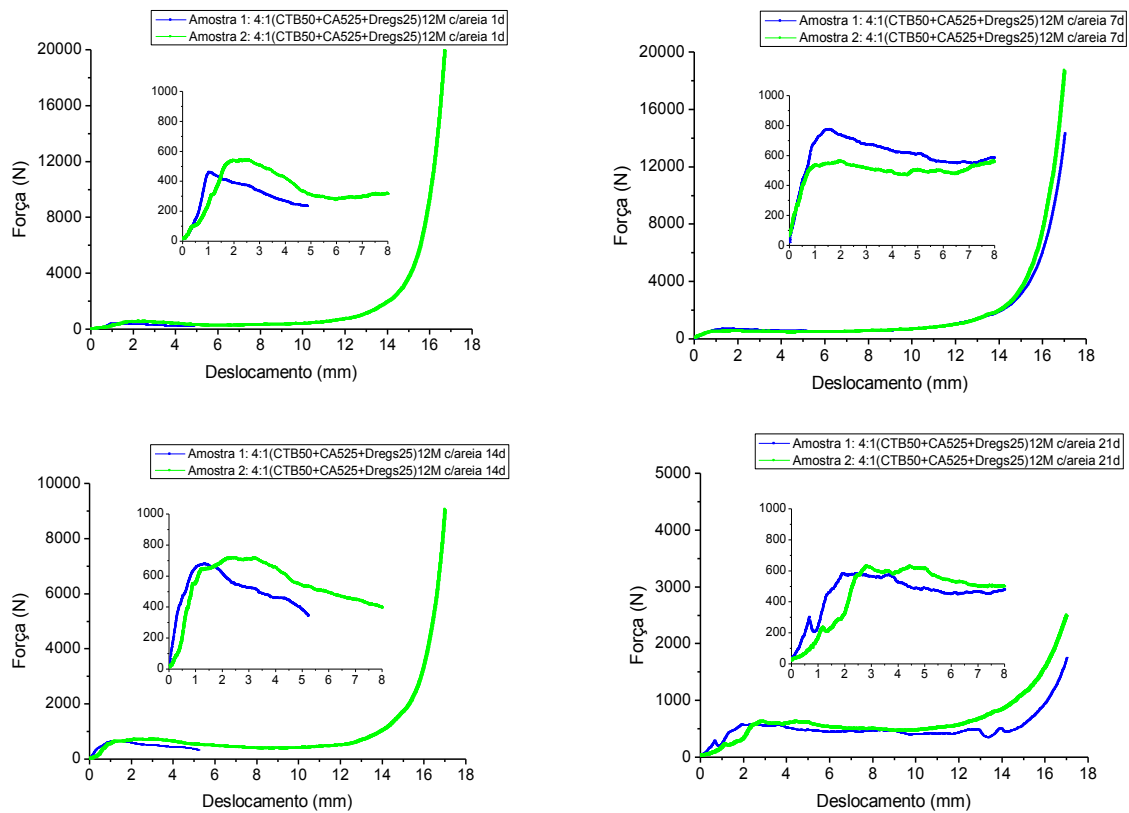


Figura 4.39: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 4:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M c/ areia

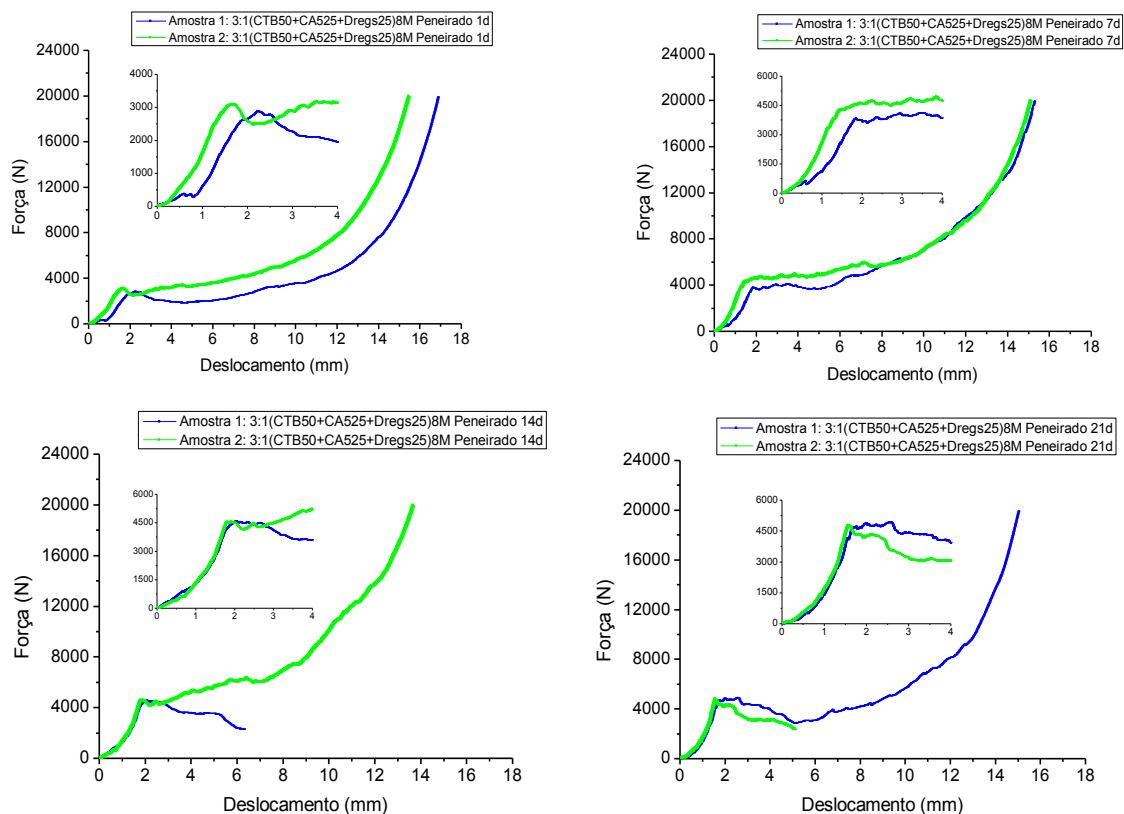


Figura 4.40: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)8M Peneirado.

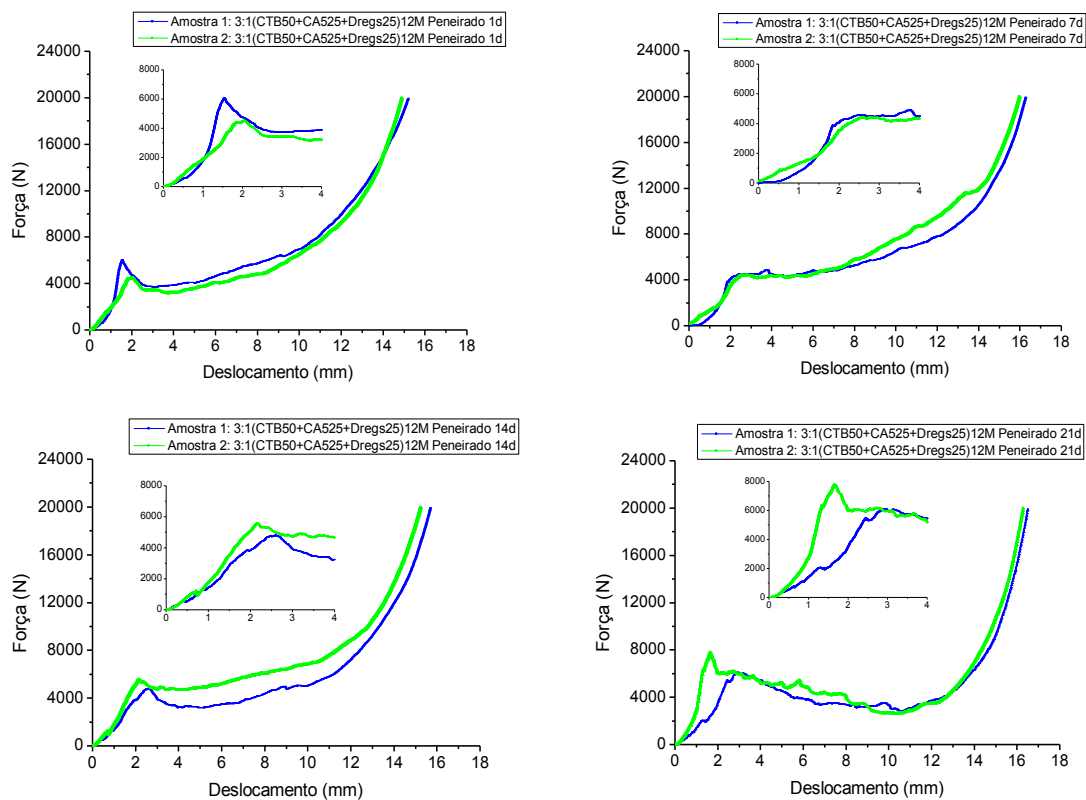


Figura 4.41: Curvas de carga-deslocamento obtidas em ensaios de compressão de amostras 3:1(CTB50+CA525+Dregs25)12M Peneirado.

Capítulo V

Conclusões e trabalhos futuros

5. Conclusões e trabalhos futuros

A geopolimerização tem vindo a ser utilizada para processar materiais, em particular argilas e caulinos, mas também para reutilizar resíduos industriais da mesma natureza. Decorre “a frio” e origina produtos com alguma resistência mecânica, estabilidade química e com a capacidade de confinar/imobilizar espécies perigosas atendendo à sua estrutura de tipo zeolítico.

Neste trabalho foi possível ativar cinzas volantes e *dregs* com uma solução alcalina de NaOH e também com o efluente gerado no processo de produção e branqueamento de pasta de celulose.

As misturas apresentam tempo aberto adequado. Com a utilização do efluente alcalino gerado no processo industrial, observa-se aumento do tempo de presa. Isto parece significar que os aspetos de natureza química (ativador menos concentrado em sódio, pH menor que a solução de NaOH) influenciam a extensão da reação.

As análises dos eluatos das amostras preparadas com os efluentes do processo revelam acréscimo significativo do teor de cloretos, em especial quando se usa EA1 que é retirado depois do branqueamento da pasta (efetuado com dióxido de cloro).

Os geopolímeros apresentam densidades relativamente baixas e são porosos, sendo a absorção de água também elevada. Em consequência, é limitada a resistência mecânica das amostras.

As cinzas volantes não apresentam o grau de amorfismo desejável (semelhante ao metacaulino). A formulação padrão permite obter amostras mais rígidas e resistentes mecanicamente, apesar de possuírem menor densidade e maior porosidade aparente. Este facto realça a relevância dos aspetos de natureza química e estrutural (amorfismo) na reatividade e na formação de ligações que asseguram reforço estrutural. Confirma-se também que o aumento da alcalinidade do ativador incrementa a resistência mecânica das amostras.

Embora neste trabalho o principal objetivo tenha sido o de explorar o potencial de endurecimento de resíduos tal como são gerados na empresa, sem implementar etapas de tratamento que melhor os adequem para ativação, foi possível verificar que uma simples crivagem das cinzas e posterior uso da fração mais fina gera amostras com superior desempenho mecânico.

Por outro lado, as amostras possuem características isolantes térmicas. Para além da composição, a condutividade térmica é condicionada (inversamente) pela porosidade do material. A amostra padrão possui, por isso, condutividade térmica inferior às restantes amostras, sendo por isso a mais isolante.

As amostras agora preparadas revelam também elevada capacidade de absorção e retenção de chumbo, perspetivando aplicações em remediação ambiental (descontaminação de metais pesados).

5.1. Trabalhos futuros

O carácter pioneiro do presente trabalho não permitiu obter conclusões definitivas e bem fundamentadas. Por outro lado, fez surgir um conjunto de dúvidas que perspetivam interessantes trabalhos de continuidade. Sugere-se o estudo dos seguintes aspetos:

- Aproveitar as formulações elaboradas, principalmente as que conduziram a melhores resultados, e testar a sua repetibilidade e reprodutibilidade; em particular devem testar-se superiores velocidades de aplicação da carga de compressão;
- Aferir e testar distintas razões molares dos diferentes componentes na mistura; testar soluções alcalinas de concentração superior; estudar o comportamento dos efluentes alcalinos gerados no processo industrial na ativação de metacaulino, para melhor perceber o potencial daqueles resíduos numa aplicação deste tipo;
- Alterar as condições de cura, como temperatura, tempo e humidade relativa;
- Estudar a influência da moagem e/ou peneiração das cinzas na extensão da reação e nas propriedades dos geopolímeros;

- Minimizar a tendência para formação de eflorescências ou sais solúveis, atuando sobre as condições de preparação e cura das amostras, assim como na manipulação dos resíduos recebidos;
- Testar agregados com diferentes distribuições granulométricas para elaborar provetes de argamassas/betões geopoliméricos e afinar as proporções relativamente ao componente ligante;
- Desenvolver o estudo das propriedades isolantes térmicas e estendê-lo na vertente de resistência ao fogo;
- Aprofundar os estudos de remoção de metais pesados e de descontaminação de contaminantes orgânicos. Em particular será interessante avaliar a capacidade de retenção das espécies contaminantes efetuando de lixiviação as amostras usadas nos ensaios de absorção;
- Incorporar metais pesados (ex. chumbo) no fabrico de geopolímeros, numa lógica de imobilização e posterior avaliação através de testes de lixiviação.

Referências bibliográficas

- [1] J. Davidovits, Geopolymers - Inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis*, 37 (1991) 1633-1656.
- [2] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science*, 42 (2006) 2917-2933.
- [3] M. Said-Mansour, E.-H. Kadri, S. Kenai, M. Ghrici, R. Bennaceur, Influence of calcined kaolin on mortar properties, *Construction and Building Materials*, 25 (2011) 2275-2282.
- [4] Decreto-Lei nº 239/97, de 9 de Setembro, *Diário da República – I Série*, de 9 de Setembro de 1997.
- [5] Consumo Responsável, acedido em 12/01/13
<http://www.cidac.pt/ConsumoResponsavel.html>.
- [6] C.M.D. Mendonça, Activação alcalina e inertização de resíduos industriais, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Aveiro, 2007.
- [7] J. Davidovits, Global Warming Impact on the Cement and Aggregates Industries, *World Resource Review*, 6 (1994) 263-278.
- [8] Grupo Portucel Soporcel, acedido em 10/12/12
<http://www.portucelsoporcel.com/pt/group/mills.php>.
- [9] R.C.E. Modolo, Valorização de resíduos do sector de pasta e papel em produtos da construção civil, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Aveiro, 2006.
- [10] S.d.J.F. Pinto, Valorização de resíduos da indústria da celulose na produção de agregados leves, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Aveiro, 2005.

- [11] Monografia fábrica de Cacia, (2013).
- [12] C.F.A. Baptista, Tratamento de lamas ricas em compostos celulósicos para sua valorização energética, Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2008.
- [13] CELPA, Indústria Papeleira Portuguesa – Boletim Estatístico, 2003.
- [14] Pulp and paper process solid waste, PTS Wasser - und Umwelttechnik Symposium (2007).
- [15] M. Basu, M. Pande, P.B.S. Bhadoria, S.C. Mahapatra, Potential fly-ash utilization in agriculture: A global review, *Progress in Natural Science*, 19 (2009) 1173-1186.
- [16] R.S. Iyer, J.A. Scott, Power station fly ash — a review of value-added utilization outside of the construction industry, *Resources, Conservation and Recycling*, 31 (2001) 217-228.
- [17] M. Ahmaruzzaman, A review on the utilization of fly ash, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36 (2010) 327-363.
- [18] V.D. Glukhovsky, Ancient, modern and future concretes in: *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes Kiev*, 1994 pp. 1-8.
- [19] A.T. Pinto, Sistemas ligantes obtidos por activação alcalina do metacaulino, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, 2004.
- [20] J. Davidovits, 30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs., *Geopolymer Conference Melbourne, Australia*, 2002.
- [21] C. Li, H. Sun, L. Li, A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+Ca) and metakaolin (Si+Al) cements, *Cement and Concrete Research*, 40 (2010) 1341-1349.
- [22] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Alkali-activated binders: A review, *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 1305-1314.

- [23] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering*, 20 (2007) 1261-1277.
- [24] J. Davidovits, Properties of geopolymer cements, First International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Scientific Research Institute on Binders and Materials , Kiev State Technical University, Kiev, Ukraine, (1994) 131-149.
- [25] J. Davidovits, Solid phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers, IUPAC International Symposium on Macromolecules Stockholm; Sept. 1976; Topic III, New Polymers of high stability.
- [26] A. Fernández-Jiménez, A. Palomo, M. Criado, Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cement and Concrete Research*, 35 (2005) 1204-1209.
- [27] A. Palomo, M.W. Grutzeck, M.T. Blanco, Alkali-activated fly ashes: A cement for the future, *Cement and Concrete Research*, 29 (1999) 1323-1329.
- [28] R. Siddique, J. Klaus, Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review, *Applied Clay Science*, 43 (2009) 392-400.
- [29] N.M.N. Felgueiras, Avaliação da evolução das características de argamassas de cal aérea com diferentes teores de metacaulino sujeitas a ambientes de diferente humidade relativa, in, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 2011.
- [30] R.M. Massena, Avaliação da evolução das características de argamassas de cal aérea com diferentes teores de metacaulino em exposição natural, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2011.
- [31] D.M. Davitovits J, Davitovits N, in, US Patent No. 5,342,595, (1994).
- [32] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 729-746.

- [33] A.S. Coutinho, Fabrico e propriedades do betão, 3ª edição ed., LNEC, Lisboa, 1997.
- [34] M. Risse, J. Gaskin, Best Management Practices for Wood Ash as Agricultural Soil Amendment, Cooperative Extension Service, University of Georgia College of Agricultural and Environmental Sciences, Bulletin 1142, (2002).
- [35] T.d.C.B. Esteves, Uso de cinzas volantes da queima de biomassa na mitigação da RAS, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2010.
- [36] Decreto-Lei nº 152/2002, de 23 de Maio, Directiva n.º 1999/31/CE, do Conselho, de 26 de Abril.
- [37] M.S.d.M. Agapito, Tratamento de efluente de produção de pasta kraft por Trametes versicolor, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2007.
- [38] E. Kamseu, B. Nait-Ali, M.C. Bignozzi, C. Leonelli, S. Rossignol, D.S. Smith, Bulk composition and microstructure dependence of effective thermal conductivity of porous inorganic polymer cements, Journal of the European Ceramic Society, 32 (2012) 1593-1603.
- [39] W.D.A. Rickard, L. Vickers, A. van Riessen, Performance of fibre reinforced, low density metakaolin geopolymers under simulated fire conditions, Applied Clay Science, 73 (2013) 71-77.
- [40] P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. van Deventer, Thermal Conductivity of Metakaolin Geopolymers Used as a First Approximation for Determining Gel Interconnectivity, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45 (2006) 7781-7788.
- [41] K. Al-Zboon, M.S. Al-Harabsheh, F.B. Hani, Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, 188 (2011) 414-421.
- [42] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, International Journal of Mineral Processing, 59 (2000) 247-266.

[43] F.M.A.S.P. Torgal, Desenvolvimento de ligantes obtidos por activação alcalina de lamas residuais das minas da panasqueira, Tese de Douturamento, Universidade de Beira Interior, Covilhã, 2006.

[44] F. Pacheco-Torgal, Y. Ding, S. Miraldo, Z. Abdollahnejad, J.A. Labrincha, Are geopolymers more suitable than Portland cement to produce high volume recycled aggregates HPC?, *Construction and Building Materials*, 36 (2012) 1048-1052.

[45] M.D. Weil, K.; Buchawald, A., Life-cycle analysis of geopolymers, in: J.L. Provis, J.S.J. Deventer (Eds.) *Geopolymers, Structure, Processing, Properties and Applications* 2009.

[46] J. Temuujin, R.P. Williams, A. van Riessen, Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature, *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) 5276-5280.